KOLLOID-ZEITSCHRIFT

99. Band Juni 1942 Heft 3

Robert Wintgen zum 60. Geburtstag.

Am 13. Juni 1942 vollendet der Ordinarius für Chemie und Physikalische Chemie, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln, Dr. phil. Robert Wintgen, sein 60. Lebensjahr.

Mit denen, die heute unter Wintgen's Leitung lernen und schaffen, gedenken an diesem Tage zahlreiche frühere Schüler und Mitarbeiter mit verehrendem Dank und herzlichen Wünschen ihres Lehrers, der mit Strenge und Zielsicherheit ihre ersten Schritte auf dem beschwerlichen Wege physikalisch-chemischer und kolloidchemischer Forschung lenkte, dessen Güte und Humor jeder Arbeit den beschwingenden Glanz des Mutes und der Freude gaben. Wir bitten ihn, der heute wie ehedem mit unverwüstlicher Gesundheit und nie ermüdender Tatkraft die vielseitigen Aufgaben des Forschers und Lehrers, des Beraters und Mitarbeiters an wichtigen Aufgaben der Technik bewältigt, mit uns zur Feier dieses Geburtstages eine kurze Rückschau zu halten auf den Weg seines bisherigen Wirkens, auf dem ihn jeder von uns einmal ein Stück lernend und mitarbeitend begleiten durfte.

Zu Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn beschäftigten Wintgen als Schüler und Assistent Rimbach's in Bonn physikalisch-chemische Probleme verschiedener Art (1—3 und 7). In der Habilitationsarbeit (1914) wird bereits eine kolloidchemische Fragestellung bearbeitet, die Dichte und Lichtbrechung kolloider Lösungen. Die nächste, erst später in Göttingen veröffentlichte Untersuchung befaßt sich mit dem Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure. Doch führte in den Jahren 1916 bis 1920 Wintgen's Weg noch einmal weit weg von kolloidchemischen Problemen, als er als Mitarbeiter Stock's am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem an der Darstellung und physikalisch-chemischen Untersuchung der Silane und ihrer Derivate wesentlichen Anteil hatte (4 und 5). Die physikalisch-chemische Meßkunst Rimbach's und die hervorragende Experimentiertechnik Stock's bereiteten Wintgen gewiß ausgezeichnet auf seine eigentliche Lebensarbeit vor, die nun einsetzte, als er 1920 von Berlin nach Göttingen in das unter Zsigmondy's Leitung stehende Institut für Anorganische Chemie übersiedelte. Zuerst griff er jetzt die in Bonn zuletzt behandelten kolloidchemischen Fragen wieder auf; es entstand je eine weitere Untersuchung über die Lichtbrechung kolloider Stoffe und das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure (6 und 8). Das letztere Problem beschäftigte ihn in erweiterter Form, als Säure- und Basengleichgewicht in kolloiden Lösungen, in der folgenden Zeit wiederholt. In diesen Arbeiten wird in großem Umfange der Versuch unternommen, durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Säure-Base-Bindungsvermögen anorganischer und organischer Kolloide wichtige Aufschlüsse über die Struktur der Mizellen zu erhalten. Die interessanten Ergebnisse dieser Arbeiten harren noch der letzten Überarbeitung und Veröffentlichung[1]). Den Kern der Göttinger Arbeiten stellen die „Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen" und die damit zusammenhängenden Untersuchungen über die gegenseitige Fällung von Kolloiden dar. Durch sinnvolle Vereinigung verschiedener, in ihrer

[1]) (22), ferner Dissertationen: H. Hunsdiecker (Köln 1929); P. Tillmann (Köln 1929); Kl. Dieckmann (Köln 1928); E. Vincke (Köln 1931); R. Aschaffenburg (Köln 1932); H. Siebourg (Köln 1929); Wo. Linnhoff (Köln 1937).

Wirkungsweise genau geprüfter physikalisch-chemischer und kolloidchemischer Methoden wie Dialyse, Ultrafiltration, Messung der spezifischen Leitfähigkeit von Sol und Ultrafiltrat und der Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen, ultramikroskopische Auszählung und schließlich qualitative und quantitative Analyse von Sol und Ultrafiltrat gelang es Wintgen, wichtige Aufschlüsse über Größe, Struktur und Ladung der Mizellionen, über die Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit und die Verteilung des vorhandenen Kristalloidelektrolyten auf Mizellion und intermizellare Flüssigkeit zu erhalten. Dieses Verfahren stellte eine für die Entwicklung der Kolloidchemie wertvolle Bereicherung ihrer Methoden dar. Der Begriff der Äquivalentaggregation, den Wintgen bei den genannten Untersuchungen verwendet, ist eine sehr brauchbare Verdeutlichung und Fortführung der Zsigmondy'schen Vorstellung vom Mizellion. Er erlaubt eine eindeutige Angabe der Normalität eines Kolloidelektrolyten in einem Sol auch, wenn Zahl und Einzelladung der Kolloidteilchen nicht ermittelt werden können. Eine für die kolloidchemische Analyse sehr fruchtbare Entdeckung gelang Wintgen, als er nachweisen konnte, daß bei der Vermischung von Solen mit Teilchen entgegengesetzter Ladung gerade dann vollständige gegenseitige Ausfällung eintritt, wenn die Gesamtgröße der entgegengesetzten Ladungen die gleiche ist. Es ergab sich damit die Möglichkeit, durch ein der Maßanalyse ähnliches Verfahren mit einem Sol bekannter Normalität des Kolloidelektrolyten die unbekannte Normalität eines anderen mit Teilchen entgegengesetzter Ladung zu bestimmen.

Die Untersuchungen über die gegenseitige Fällung von Kolloiden eröffneten aussichtsreiche theoretische und praktische Wege zur Gerbung der tierischen Haut mit anorganischen Kolloiden, insbesondere zur Chromgerbung (12). Diese Arbeiten fanden zunächst einen vorläufigen Abschluß in zwei umfangreichen Veröffentlichungen: „Experimentaluntersuchungen über das Wesen des Gerbvorganges" (15). Im Jahre 1924 folgte Wintgen einem Ruf an die Universität Köln, wo er als Ordinarius die Leitung der Anorganisch-analytischen Abteilung des Chemischen Instituts übernahm. Hier erwarteten ihn neue Aufgaben, mit deren Lösung er sich um die nach der Neugründung im Jahre 1919 mitten im Aufbau befindliche Universität und die kolloidchemische Forschung verdient gemacht hat. Wintgen begann zunächst den in Köln vollständig fehlenden Unterricht der Physikalischen Chemie mit Vorlesung und Praktikum unter zunächst recht beschränkten räumlichen und apparativen Bedingungen einzurichten. Mit seiner ganzen Tatkraft setzte er sich aber gleichzeitig für die Schaffung einer besonderen physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Forschungsstätte ein. Die durch die unklaren und unbeständigen wirtschaftlichen Verhältnisse der damaligen Zeit bedingten Schwierigkeiten waren nicht gering, aber am Ende des Jahres 1927 konnte das Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln eröffnet werden. Mit einer verhältnismäßig geringen Summe war es Wintgen gelungen, unter äußerster Beschränkung auf das wirklich Notwendige in sorgfältigster Kleinarbeit dem neuen Institut eine lebensfähige Einrichtung zu schaffen. Bald darauf erfolgte die Ernennung zum Direktor des Instituts. Die Leitung der Anorganisch-analytischen Abteilung behielt Wintgen bis Anfang 1940 bei. Das Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie wurde seither mehrmals erweitert.

Die Göttinger Arbeiten konnten in Köln erfolgreich fortgesetzt und erweitert werden. Zu dem schon genannten Problem des Säure-Base-Gleichgewichts in kolloiden Lösungen entstand eine Reihe neuer Untersuchungen. Die Arbeiten über die Gerbung wurden wieder aufgenommen, auf die Eisen- und Aluminiumgerbung ausgedehnt und führten schließlich zu wertvollen Verfahren der Schnellgerbung. Eine neue, besonders interessante Versuchsreihe stellen die Studien über Austauschreaktionen bei Kolloiden dar. Die bisher veröffentlichten (26), an alkalipeptisierten Zinnsäuresolen gefundenen Ergebnisse geben ein überraschendes Bild über den Austausch zwischen dem im Mizellion eingeschlossenen und dem Sol nachträglich zugesetzten Kristalloidelektrolyten, über die Änderung von Ladung und Struktur der Mizellionen bei Elektrolytzusatz zum Sol. Sehr klar ließ sich hierbei der Aufbau des Mizellions aus ganz bestimmten, bei Strukturänderungen des Mizellions sich unverändert umlagernden „Primärteilchen" zeigen.

Die zahlreichen kolloidchemischen Probleme bei der Herstellung der Kunststoffe und ihrer Anpassung an die Verwendungszwecke geben Wintgen schon seit Jahren Gelegenheit, die reichen Früchte seiner Forscherarbeit erfolgreich bei der Lösung wichtiger Gegenwartsaufgaben der chemischen Technik einzusetzen.

Diese kurze Betrachtung bliebe allzu unvollständig, würde nicht auch der Liebe und Sorgfalt gedacht, mit der sich Wintgen des Unterrichts der Physikalischen Chemie angenommen hat. Be-

sonders Wintgen's große allgemeine Vorlesung über Physikalische Chemie ist ein Meisterwerk einer den aufmerksam folgenden Schüler über jede Schwierigkeit führenden Darstellung auch der neusten und verwickeltsten Bereiche der Physikalischen Chemie. Es ist der Wunsch vieler, die diese Vorlesung hören konnten, daß sie einmal als wertvolle Einleitung in das Studium der Physikalischen Chemie im Druck erscheinen möge.

Wintgen's kolloidchemische Arbeiten stellen in ihrer Gesamtheit einen großangelegten Versuch dar, die kolloidchemischen Probleme mit dem Rüstzeug sinnvoll ausgewählter und immer aufs Neue in ihrer Wirkungsweise geprüfter und verbesserter, bis zu der bei Messungen an kolloiden Systemen überhaupt denkbaren Exaktheit entwickelten physikalisch-chemischen Meßmethoden zu lösen. Nur wer selbst einmal Ähnliches mit derselben unbeirrbaren Kritik am eigenen Ergebnis versucht hat wie Wintgen, kann die Größe der entsagungsvollen Arbeit ermessen, die er in mehr als zwei Jahrzehnten bis heute geleistet hat, und den Erfolg bewerten.

Mögen unserem Jubilar in einer, wie wir hoffen nicht mehr fernen Zeit des Friedens in bester Gesundheit noch viele Jahre voller Schaffensfreude und Erfolg beschert sein.

Hacker.

Wintgens Schriften.

1. (mit E. Rimbach): Über den Einfluß der Komplexbildung auf Raumerfüllung und Lichtbrechung gelöster Körper. Z. physik. Chem. **74**, 233/52 (1910).
2. Leitfähigkeit und Ionenkonzentration in Gemischen von Molybdänsäure mit organischen Säuren. Z. anorg. allg. Chem. **74**, 281/90 (1912).
3. Untersuchungen über die Dichte und Lichtbrechung kolloider Lösungen. Kolloid-Beih. **7**, 251/82 (1915).
4. (mit Alfred Stock und Carl Somieski): Silizium-Wasserstoffe. — 3. Disiloxan $(SiH_3)_2O$; zur Kenntnis des Tetrachlormonosilans, $SiCl_4$, und des Hexachlordisiloxans $(SiCl_3)_2O$. — 4. Oxomonosilan $SiH_2(O)$ (Prosiloxan). Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1754/64, 1764/69 (1917).
5. Dampfdrucke und Verdampfungswärmen von Siliziumwasserstoffen und deren einfachen Abkömmlingen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 724/31 (1919).
6. Zur Ermittelung der Refraktion gelöster, besonders kolloider Stoffe. Kolloid-Z. **28**, 5/6 (1921).
7. (mit Karl Krüger): Über das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure. Kolloid-Z. **28**, 81/89 (1921).
8. (mit Heinz Vogel): Über das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure, II. Kolloid-Z. **30**, 45/53 (1922).
9. Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. — 1. Mitteilung: Alkalipeptisierte Zinnsäure. Z. physik. Chemie **103**, 238/59 (1923).
10. (mit Martin Biltz): Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. — 2. Mitteilung: Kolloides Eisenoxyd. Z. physik. Chem. **107**, 403/22 (1923).
11. (mit A. Ehringhaus): Boraxschmelzen mit Goldteilchen von abgestufter Größe und deren Anwendung zur Prüfung der von Smoluchowski'schen Koagulationstheorie. Z. physik. Chem. **104**, 301/14 (1923).
12. (mit Hans Löwenthal): Über die Abhängigkeit der gegenseitigen Fällung von Gelatine und kolloidem Chromoxyd in ihren Hydrosolen von der Äquivalentaggregation der Chromoxydmizellen, ein Beitrag zur Theorie der Chromgerbung. Kolloid-Z. **34**, 289/95 (1924).
13. (mit Hans Löwenthal): Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. — 3. Mitteilung: Kolloides Chromoxyd. Z. physik. Chem. **109**, 378/90 (1924).
14. (mit Hans Löwenthal): Beobachtungen bei der Fällung des kolloiden Goldes durch kolloides Chromoxyd. Kolloid-Z. **34**, 296 (1924).
15. Experimentaluntersuchungen über das Wesen des Gerbvorganges, I., II. Collegium **656**, 457/66; (1924); **657** 1/13 (1925).
16. (mit A. Ehringhaus): Die Lichtabsorption von fein in geschmolzenem Borax verteiltem Gold. Z. physik. Chem. **108**, 406/10 (1924).
17. (mit Hans Löwenthal): Zum Mechanismus der gegenseitigen Fällung von Kolloiden. Z. physik. Chem. **109**, 391/96 (1924).
18. (mit Erich Meyer): Über die Einwirkung von kolloidem und semikolloidem Eisenoxyd auf wässerige Gelatinelösungen, I., II. Kolloid-Z. **36**, Erg.-Bd., 369/79 (1925); **40**, 136/39 (1926).
19. Zur Teilchenladung bei Kolloiden. Kolloid-Z. **40**, 300/02 (1926).
20. (mit M. Vöhl): Über die Einwirkung von kolloidem und semikolloidem Eisenoxyd auf wässerige Gelatinelösungen, III. Kolloid-Z. **42**, 140/49 (1927).
21. (mit O. Kühn): Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. — 4. Mitteilung: Kolloides Aluminiumoxyd und Eisenoxyd. Z. physik. Chem., Abt. A **138**, 125/57 (1928).
22. (mit H. Weisbecker): Über das Säure- und Basebindungsvermögen von Chromoxydsol. Z. physik. Chem. **135**, 182/98 (1928).
23. (mit H. Engelmann): Zur Fällung der Gelatine durch anorganische Kolloide. Kolloid-Z. **47**, 104/21 (1929).
24. (mit W. Keilholz): Zur Alkalipeptisation von Zinnsäuregelen. Kolloid-Z. **55**, 323/30 (1931).
25. (mit Willy Hacker): Die spezifische Leitfähigkeit der intermizellaren Flüssigkeit bei Goldsolen. Kolloid-Z. **61**, 335/44 (1932).
26. (Studien über Austauschreaktionen und Bau der Mizellen von Zinnsäuresolen. Kolloid-Z. **61**, 1/18 (1932).
27. (mit K. Lins): Untersuchungen an TiO_2-Hydrosolen. Angew. Chem. **49**, 489/92 (1936).
28. Zur Bestimmung des Elektrolytgehaltes im intermizellaren Anteil kolloider Lösungen. Kolloid-Z. **93**, 257 (1940).

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Universität Utrecht und der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda/Holland.

Deformation und Orientierung isotroper Nitrozellulosefäden.

I. Allgemeines, Quellungsanisotropie und Röntgenspektrogramme.[1])

Von H. R. Kruyt (Utrecht), D. Vermaas (Utrecht) und P. H. Hermans (Ginneken)

(Eingegangen am 3. Mai 1942

1. Einleitung.

Die Beobachtungen und quantitativen Ergebnisse von Hermans und Mitarbeitern über den Orientierungsvorgang beim Dehnen isotroper Hydratzellulosefäden, über die in vorangehenden Arbeiten berichtet wurde[2]), ließen es wünschenswert erscheinen, ähnliche Untersuchungen auch einmal mit einem Zellulosederivat vorzunehmen. Es wurde dazu die Nitrozellulose ausgewählt in der Form nitrierter isotroper Hydratzellulosefäden. In dieser Reihe von Arbeiten soll darüber kurz berichtet werden.

Vorausgeschickt sei, daß im großen und ganzen ähnliche Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten aufgefunden wurden, wie bei den unveresterten Hydratzellulosefäden. Insofern diese neuen Versuche eine quantitative Beurteilung des Orientierungsverlaufes beim Dehnen zulassen, muß man sogar schließen, daß dieser mit dem für unveresterte Fäden gefundenen nahezu identisch ist. In deformatorischer Hinsicht tritt also zwischen dem veresterten und dem unveresterten Gelgerüst dieser Fäden kein Unterschied in Erscheinung. Auch die unter optimalen Bedingungen erhaltene maximale Dehnbarkeit ist bei beiden Objekten ungefähr die gleiche.

Insbesondere wurde auch wieder gefunden, daß die Orientierung in Funktion des Dehnungsgrades v um so rascher zunimmt, je nachdem der Quellungsgrad des der Dehnung unterworfenen Gels höher liegt. Dabei konnte die sogenannte „v_t-Regel", für deren modellmäßige Deutung inzwischen an anderer Stelle schon Vorschläge veröffentlicht worden sind[3]), nach mehreren Methoden ebenfalls weitgehend bestätigt werden. Es sei hier noch kurz erläutert, was wir darunter verstehen.

Der „experimentelle" Dehnungsgrad v im üblichen Sinne stellt das Verhältnis der Länge des gedehnten zu der des ursprünglich isotropen Fadens dar. Arbeitet man bei verschiedenen Quellungsgraden, so sind diese Dehnungsgrade der verschieden gequollenen Objekte nicht ohne weiteres direkt miteinander vergleichbar.

Nehmen wir an, ein ungequollener isotroper Faden von der Länge l_0 (Fig. 1 A) sei bis auf die Länge $l = v_1 \cdot l_0$ dehnbar (Fig. 1 B). Läßt man nun den gleichen Faden in isotropem Zustande zuerst aufquellen bis auf den Quellungsgrad q[4]) (Fig. 1 C), dann wird er dabei $q^{1/3}$mal länger und somit $l_0 \cdot q^{1/3}$ lang. Wir brauchen ihn somit weniger zu dehnen, um ihn ebenfalls auf die Länge l zu bringen (Fig. 1 D), und zwar bloß um $v_2 = v_1 \cdot q^{-1/3}$. Lassen wir ihn nun in diesem Zustande eingespannt auftrocknen, so ist er dem Faden B äußerlich völlig gleich geworden und somit „mit Bezug auf den trocknen Zustand" ebensoviel gedehnt worden, obgleich wir dazu bloß eine geringere prozentuale Dehnung $v_2 < v_1$ haben aufwenden müssen.

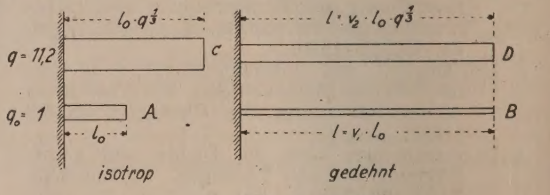

Fig. 1

Aus vielen Versuchen bei Hydratzellulosefäden zwischen Quellungsgraden von 1,2 und 12 ist experimentell die gar nicht etwa von vornherein selbstverständliche Tatsache hervorgegangen, daß Fäden, die auf diesen beiden Wegen in den Zustand B übergeführt wurden, immer den gleichen Orientierungsgrad aufweisen. Mit anderen Worten, trägt man den Verlauf der Orientierung für Fäden verschiedenen Quellungsgrades nicht gegen den im gequollenen Zustande angewandten Dehnungsgrad v, sondern gegen den auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad

[1]) Auszug aus Dissertation D. Vermaas (Utrecht 1941).

[2]) z. B. Kolloid-Z. **81**, 300 (1937); **82**, 58 (1938); **87**, 296; **89**, 344 (1939); **96**, 30, 38; **97**, 329; **98**, 62 (1941) und mehrere andere Arbeiten an gleicher Stelle; Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 260, 269 (1939); Cellulosechem. **18**, 99 (1940); vgl. auch P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941); P. H. Hermans, ibid. **96**, 38 (1941).

[3]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **96**, 311; **97**, 231 (1941); Chem. Weekblad **38**, 566 (1941).

[4]) Unter dem Quellungsgrad q verstehen wir das Verhältnis des Volums des gequollenen zu dem des absolut trockenen Fadens.

v_t auf, dann fallen alle Meßpunkte auf eine einzige Kurve. Die Orientierung wird offenbar eindeutig vom Dehnungsgrad v_t bestimmt[5]).

Diese sog. v_t-Regel trifft ebenfalls zu, wenn vorher eine spontane teilweise Umkehr der Deformation, also eine Schrumpfung oder „Retraktion"[6]) stattgefunden hat. Eine solche wird z. B. beobachtet, wenn man einen beim Quellungsgrad q_1 gedehnten Faden nachher zu einem Quellungsgrad $q_2 > q_1$ aufquellen läßt.

Dieser Befund, daß nur der Dehnungsgrad v_t maßgebend für die Orientierung ist, ist, wie an anderen Stellen schon mehrfach betont wurde, für die modellmäßige Deutung des Deformationsmechanismus belangreich[7]). Deshalb ist seine Nachprüfung an möglichst vielem und verschiedenem Material wichtig.

Die v_t-Regel deutet darauf hin, daß in unserem Versuchsmaterial ein netzartig in sich zusammenhängendes Molekulargerüst vorhanden ist, dessen „Maschen" sich bei der Deformation (sowie bei der Quellung und Entquellung) bloß verformen, ohne daß dabei jedoch ein aneinander entlanggleiten, ein wahres Fließen der Moleküle stattfindet[8]).

Für die Aufklärung des Feinbaus ist es von Bedeutung, die Bedingungen zu erforschen, bei denen dieses netzartige Verhalten erhalten bleibt. Es ist zu erwarten, daß es ebenfalls Bedingungen geben wird, bei denen das nicht mehr der Fall ist und wahres Fließen eintritt. Die v_t-Regel wird dann nicht mehr erfüllt sein. Solchen Bedingungen sind wir auch schon begegnet[9]).

Bei unseren Untersuchungen über Nitrozellulose, über die hier berichtet wird, sind sie jedoch nicht eingetreten und erwies sich die v_t-Regel immer als zutreffend. Die Identität des deformatorischen Verhaltens nitrierter und unveresterter Fäden weist außerdem darauf hin, daß das netzartige Gelgerüst bei der Nitrierung unverändert erhalten bleibt.

2. Herstellung der isotropen Nitrozellulosefäden.

Das Versuchsmaterial wurde erhalten durch Nitrieren isotroper Hydratzellulosefäden. Das Auffinden eines dazu geeigneten Verfahrens erwies sich als unerwartet schwierig. Erst nach vielen Vorversuchen gelang es, eine brauchbare Methode dafür auszuarbeiten. Schließlich wurden in folgender Weise befriedigende Resultate erhalten.

Ein trockener isotroper Hydratzellulosefaden[9a]) wurde in Wasser aufgequollen. Der gequollene Faden wurde mittels einer mit einem Synchronmotor angetriebenen Apparatur[10]) langsam und gleichmäßig durch eine nach Bouchonnet, Trombe und Petitpas zusammengesetzte, konstant auf — 13° bis — 15° gehaltene Nitriersäure gezogen[11]). Jeder Fadenabschnitt des etwa 0,2 mm starken Fadens blieb dabei während 45 min mit der Säure in Berührung. Der nitrierte Faden wurde während der Aufwicklung auf einer Spule fortwährend mit Wasser bespült und darauf noch eine Nacht in Wasser stehen gelassen. Dann wurde er dreimal $^1/_2$ Stunde mit destilliertem Wasser ausgekocht und freihängend an der Zimmerluft getrocknet.

Über Natronkalk aufbewahrt, blieb er dann monatelang unverändert.

Der Faden hatte ein etwas milchig weißes Aussehen mit glänzender Oberfläche; sein Stickstoffgehalt, bestimmt nach Staud und Gray[12]), betrug 13,07 Proz. (Trinitrat 14,16 Proz., Dinitrat 11,13 Proz.). Er war azetonlöslich; 0,1535 g des Materials in Azeton aufgelöst bis zu einem Volum von 101,5 ccm zeigte bei 25° eine relative Viskosität von 1,405.

Nach Bredée und de Booys[13]) errechnet sich daraus für die „Voluminosität bei unendlicher Verdünnung" $V_0 = 138$.

---

[5]) Man erhält diesen v_t also, indem man die Länge des gedehnten Fadens nach Entquellung vergleicht mit der des isotrop entquollenen Fadens.

[6]) Siehe Kolloid-Z. **81**, 300 (1937); Cellulosechem. **19**, 117 (1941).

[7]) Die v_t-Regel stimmt bloß, wenn die isotropen Fäden tatsächlich durch Quellung bzw. Entquellung ineinander übergeführt wurden, nicht wenn die Fäden z. B. aus Viskose verschiedener Zusammensetzung gesponnen sind [Kolloid-Z. **89**, 344 (1939)]. Die ganz hohen Quellungsgrade sind dabei nicht durch Aufquellen erreicht, sondern bezogen sich auf frisch hergestelltes Material.

[8]) Es findet bloß „Mikrofließen", jedoch kein „Makrofließen" statt; siehe Diskussionsbemerkungen zu P. H. Hermans, Kolloid-Z. **96**, 325 (1941); vgl. auch J. M. Burgers, First Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938), 98.

[9]) Unveröffentlichte Arbeiten von Hermans und Platzek.

[9a]) Herstellung nach P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 300 (1937). (Die Nitrierung frischer hochgequollener Fäden führte nicht zu brauchbarem Material.)

[10]) Genauere Beschreibung in der Dissertation des einen von uns, loc. cit.

[11]) A. Bouchonnet, F. Trombe und G. Petitpas, Bull. Soc. Chim. (5) **4**, 560 (1937). Die Zusammensetzung war: 400 ccm rauchende Salpetersäure ($d = 1{,}53$), 12 ccm Wasser und 160 g Phosphorpentoxyd.

[12]) C. J. Staud und H. L. Gray, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **1**, 80 (1929).

[13]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31 (1937).

Eine K_m nach Staudinger von $13 \cdot 10^{-4}$ zugrunde legend, ergibt sich daraus als mittlerer Polymerisationsgrad $P_m = 206$.

Diese Daten dürften zur Charakterisierung des Versuchsmateriales ausreichen.

3. Die Quellung der isotropen Nitrozellulosefäden.

Für die Dehnungsversuche sollten die Fäden auf verschiedene Quellungsgrade gebracht werden. Als Quellungsmittel wurden Mischungen des Nichtlösungsmittels Äthylalkohol und des Lösungsmittels Azeton ausgewählt. Fig. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Quellungsmittels und dem Quellungsgrad q.

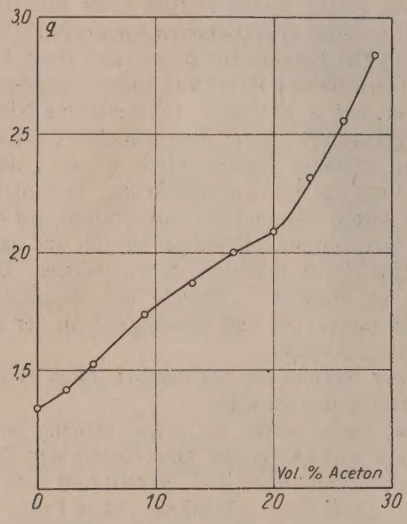

Fig. 2. Quellungsgrad isotroper Nitrozellulosefäden als Funktion der Zusammensetzung des Alkohol—Azeton-Gemisches in Volumprozent.

(Die Kurve gilt nur für zunehmende Azetonkonzentration; geht man zu Gemischen mit niedriger Azetonkonzentration zurück, so sinkt q nach einer viel höher liegenden Kurve ab[14]).

In Alkohol quollen die Fäden also bis $q = 1{,}3$ und sie erreichten bei etwa 30 Proz. Azeton im Gemisch $q = \sim 3{,}0$. Höhere Azetonkonzentrationen konnten nicht verwendet werden, weil das Material darin zu zerfallen anfängt bzw. sich auflöst.

Ganz hohe Quellungsgrade, wie die bei den Untersuchungen über Hydratzellulose angewandten, konnten also nicht erreicht werden[15]).

[14]) Die Form dieser Kurven ist gut reproduzierbar; der Absolutwert von q schwankt jedoch einigermaßen als Funktion des Nitrierungsgrades.

In Fig. 2 fällt noch auf, daß der Quellungsgrad oberhalb von 20 Vol.-Proz. Azeton auf einmal schneller ansteigt[16]).

Beim genaueren Beobachten des Quellungsvorgangs trockner Fäden sieht man, daß das Quellungsmittel allmählich von außen nach innen durchdringt und daß der Faden zuerst bloß in der Dicke quillt; zunächst bleibt auch ein ungequollener Kern vorhanden. Erst wenn letzterer verschwindet, quillt der Faden auch in der Länge. Diese unangenehme Erscheinung, die zweifelsohne zu unerwünschten Spannungen im Gel führt, wurde bei Zellulosefäden nicht in dem Maße beobachtet.

Die Quellungsanisotropie[17]) eines bei Zimmertemperatur in Alkohol aufgequollenen Fadens (Dauer der Quellung 1—2 Tage) war auch nicht, wie es sein sollte = 1, sondern = 1,7; bei Siedetemperatur (Dauer 1 Stunde) sogar = 2,8. Die gleiche Schwierigkeit zeigte sich in verstärktem Maße mit den Gemischen.

Dieser Übelstand konnte stark gemildert werden, wenn man die Quellung in den Gemischen derart vornahm, daß der Faden zuerst in Alkohol eingelegt wurde, dann allmählich Azeton in kleinen Portionen zugesetzt und jeweils gewartet wurde, bis Quellungsgleichgewicht erreicht war.

Die Fig. 3 zeigt das Ergebnis; es konnten so bei den ausgewählten Gemischen nahezu isotrope aufgequollene Fäden erhalten werden.

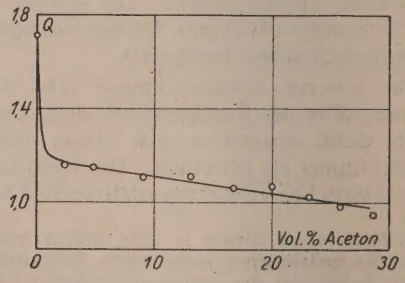

Fig. 3. Quellungsanisotropie des isotropen Fadens beim Aufquellen als Funktion der Zusammensetzungen der Quellungsflüssigkeit.

[15]) Die höheren q-Werte wurden dort auch nicht durch Aufquellen erzielt, sondern ergaben sich bei dem frisch hergestellten Material von sich heraus. Durch Aufquellen des trockenen Materiales in Wasser wurde auch hier bloß $q = \sim 2{,}5$ erreicht.

[16]) F. Breuer, O. Kratky und G. Saito [Kolloid-Z. **80**, 139 (1937)] fanden ähnliches bei Azetylzellulose in Dioxan-Wassergemischen. Sie nehmen für den ersten flacheren Abschnitt intermizellare und für den steileren intramizellare Quellung an.

[17]) Die Quellungsanisotropie Q ist das Verhältnis zwischen spezifischer Breiten- und spezifischer Längenquellung.

Beim Entquellen der Fäden zeigten sich keine Schwierigkeiten. Das Trocknen geschah immer frei an der Luft bei Zimmertemperatur. Ein isotroper Faden hatte dann auch die Entquellungsanisotropie = 1. Vom trockenen Faden werden aber geringe Mengen Quellungsmittel hartnäckig festgehalten. Es stellte sich heraus, daß diese bei den optischen Messungen jedoch nicht merkbar stören. Wo erforderlich, wurden die letzten Spuren Lösungsmittel entfernt durch 14stündiges Erwärmen in Wasser und darauffolgendes Trocknen über Phosphorpentoxyd[18]).

Die angewandten Quellungsgemische mit den zugehörigen Quellungsgraden sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Gemisch	Quellungsgrad q
A. 100 Proz. Alkohol	1,3
B. 16,7 Vol.-Proz. Azeton	2,0
C. 31 Vol.-Proz. Azeton	2,8

4. Die Methodik der Dehnungsversuche, das Dehnungsmaß und die Dehnbarkeit der Objekte.

Für die Beschreibung des benutzten Dehnungsapparates sei auf die Dissertation des einen von uns (Vermaas) verwiesen[19]); er wurde von einem Synchronmotor angetrieben und war völlig verschließbar. Die Dehnung geschah in dem jeweiligen Quellungsmittel bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 20°, und der Faden konnte dabei durch Fenster dauernd mikroskopisch beobachtet werden. Die Dehnungsgeschwindigkeit der 6 cm langen Fadenstücke betrug immer 2,4 mm pro Minute.

Die relative Verlängerung des noch eingespannten Fadens am Ende der Dehnung wurde mit v_s bezeichnet. Nach dem Entspannen federt der Faden immer etwas zurück; die dann verbleibende Verlängerung ist der „experimentelle" Dehnungsgrad v. Da das Verhältnis von v zu v_s von Zeitfaktoren abhängig ist, wurde so vorgegangen, daß immer genau 1 Minute eingespannt gehalten wurde, dann blieben die Fäden während 3 Stunden frei im Quellungsmittel liegen und wurde der Dehnungsgrad v bestimmt. Über die Bedeutung des Dehnungsgrades v_t siehe Abschnitt 1.

[18]) Für die optische Untersuchung war diese Prozedur jedoch gerade unerwünscht, da schon eine geringe Verseifung die optischen Eigenschaften stark beeinflußt.

[19]) D. Vermaas, Dissertation (Utrecht 1941).

Das Verhältnis von v zu v_s ist ein Ausdruck für die „Elastizität" der Fäden. Diese war kein Gegenstand der Untersuchung, bloß sei interessehalber erwähnt, daß bei den in den Alkohol-Azeton-Gemischen gedehnten Fäden das Verhältnis v/v_s im Anfang der Dehnung kleiner war als gegen Ende (die „Elastizität" nahm also in Funktion von v_s ab). Bei den in reinem Alkohol gequollenen Fäden lagen die Verhältnisse merkwürdigerweise gerade umgekehrt. In der Tabelle II sind die mittleren maximalen Dehnbarkeiten v_s (Bruchdehnungen) für verschiedene Quellungszustände zusammengestellt.

Tabelle II.

Quellungsflüssigkeit	q	v_s (max.)
Alkohol (A)	1,3	2,7
Gemisch B	2,0	3,2
Gemisch C	2,8	2,4

Das beobachtete Optimum bei 20 Vol.-Proz. Azeton erinnert an das für in Wasser gequollene Hydratzellulose bei $q = 1{,}4$ gefundene Maximum der Dehnbarkeit[20]).

Die experimentell gefundene Beziehung zwischen v und v_t ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die Kurven zeigen eine ähnliche Verschiebung in

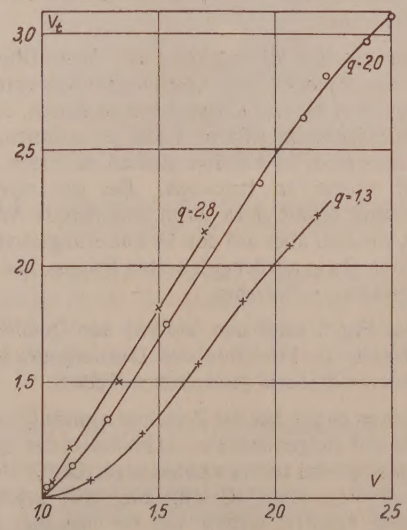

Fig. 4. Beziehung zwischen experimentellem Dehnungsgrad v und auf den ungequollenen Zustand bezogenem Dehnungsgrad v_t.

[20]) Siehe P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **97**, 329 (1942); dort auch über die Erklärung dieses Optimums.

Funktion des Quellungsgrades wie bei der Hydratzellulose[21]).

Die Verhältnisse sind hier jedoch insofern komplizierter, daß keine Konstanz von v_t beim Bruchpunkt vorliegt. Der für v_t gefundene Maximalwert entspricht jedoch nahezu den für die Hydratzellulosefäden vor der Nitrierung gefundenen[20]).

5. Die Quellungsanisotropie als Funktion des Dehnungsgrades.

Die Anisotropie der Quellung Q wurde immer gemessen bei der Entquellung des gedehnten Fadens. (Läßt man aufquellen, so kann unter Umständen bekanntlich eine Retraktion, ein Kürzerwerden des Fadens stattfinden[22]) — so daß eine Bestimmung von Q nicht möglich ist.)

Eine Schwierigkeit tritt hier nur bei den in reinem Alkohol gedehnten Fäden auf. Sie zeigen nämlich die ganz auffallende Erscheinung, daß sie gerade beim Eintrocknen übernormal schrumpfen. Man kann dann eine Quellungsanisotropie < 1 finden. Es findet hier eigentümlicherweise eine „Entquellungsretraktion" statt; ein Elastizitätsfaktor wirkt sich offenbar erst beim Eintrocknen aus. Hand in Hand damit findet auch ein Zurücklaufen der Orientierung statt, das sonst beim Eintrocknen von anderen Fäden nicht beobachtet wird.

Die einzige Möglichkeit, um diese Objekte nach der Methode der Quellungsanisotropie zu messen, war, sie erst eintrocknen zu lassen, dabei die Rückfederung mit in Kauf zu nehmen, sie dann aufs neue in Alkohol quellen zu lassen und darauf wieder zu trocknen. Bei der zweiten Trocknung erhält man dann brauchbare Werte von Q, die sich aber auf den Orientierungszustand des schon etwas zurückgefederten Fadens, also auf ein kleineres v beziehen.

Die Fig. 5 zeigt den Verlauf der Quellungsanisotropie in Funktion des Dehnungsgrades v für die verschieden gequollenen Fäden.

Genau so wie bei der Zellulose nimmt Q um so rascher mit steigendem v zu, je nachdem der Quellungsgrad q beim Dehnen höher liegt. Die Q-Werte oberhalb von etwa 10 sind hier mit größerer Streuung behaftet wegen der bei den hier verwendeten kurzen Fäden nicht mehr genau meßbaren (in absolutem Maße ganz geringen) Längenentquellungen.

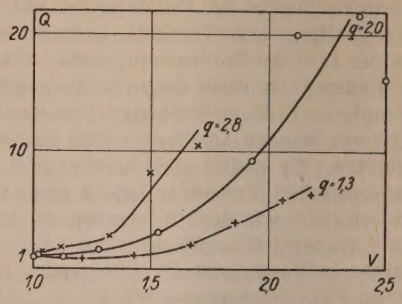

Fig. 5. Quellungsanisotropie Q als Funktion des Dehnungsgrades v im gequollenen Zustand für verschiedene Quellungsgrade.

In Fig. 6 sind die gleichen Meßdaten gegen den auf den trocknen Zustand bezogenen Dehnungsgrad v_t aufgetragen. Außerdem sind einige „Retraktionspunkte" eingetragen worden, das sind Q-Messungen an Fäden, die nach dem ersten Trocknen aufs neue auf einer höheren Stufe aufgequollen wurden, dabei eine Retraktion erfuhren und dann zum zweiten Male getrocknet wurden[23]). Die Dimensionsveränderungen bei der zweiten Entquellung lieferten das Q für die retrahierten Fäden.

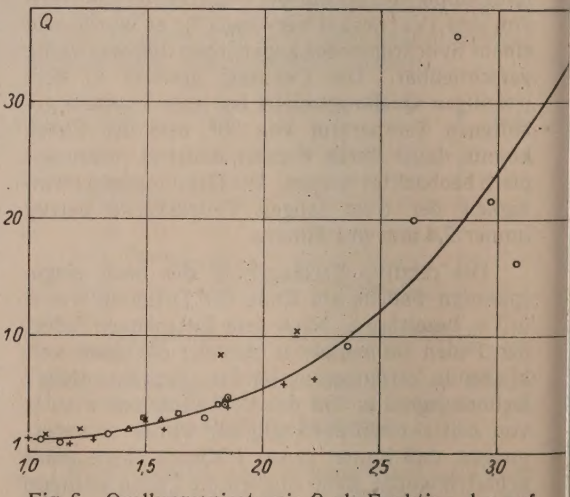

Fig. 6. Quellungsanisotropie Q als Funktion des auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrades v_t. + Dehnung in reinem Alkohol; Δ desgleichen nach Retraktion; ● Dehnung mit 16,7 Vol.-Proz. Azeton; □ desgleichen nach Retraktion; × Dehnung mit 31 Vol.-Proz. Azeton; ⊙ desgleichen nach Retraktion. Die eingezeichnete Kurve ist die für Hydratzellulosefäden gefundene Q—v_t-Kurve.

[21]) Kolloid-Z. **89**, 344 (1939).

[22]) Siehe die in Fußnote 6 zitierten Arbeiten.

[23]) Vgl. Cellulosechem. **19**, 117 (1941).

Man sieht, daß die meisten Punkte nahe an der eingezeichneten Kurve liegen. Eine Ausnahme bilden die beiden höchsten Dehnungen bei $q = 2{,}8$ (mit x markiert). Nach der Retraktion kommen auch diese Fäden jedoch wieder nahe an die Kurve heran.

Ebenso wie bei den Zellulosefäden ist die Orientierung als Funktion von v_t für alle Quellungsgrade vor sowie nach der Retraktion nahezu dieselbe.

Noch bemerkenswerter ist die Tatsache, daß der Verlauf von Q mit v_t quantitativ übereinstimmt mit dem für Hydratzellulose gefundenen. Die eingezeichnete Kurve ist nämlich früheren Messungen für Hydratzellulosefäden entnommen!

Es weist dies darauf hin, daß das Gelgerüst in den nitrierten Fäden mit Bezug auf die Deformation noch genau die gleichen Eigenschaften aufweist wie vor der Nitrierung!

Weiter scheint die Quellung der Nitrofäden in den organischen Flüssigkeiten deformatorisch den gleichen Effekt hervorzurufen wie die Quellung der Zellulosefäden in Wasser. Es sind dies wichtige Befunde mit Hinsicht auf den Mechanismus der Deformation.

Interessant sind in dieser Beziehung auch die erzielbaren Aufquellungsretraktionen. Bei den in Alkohol gedehnten Fäden konnte z. B. die Dehnung durch nachheriges Aufquellenlassen in Alkohol mit 31 Vol.-Proz. Azeton auf die Hälfte des ursprünglichen Betrages (von $v_t = 1{,}85$ auf $v_t = 1{,}43$) rückgängig gemacht werden. Die Orientierung läuft dabei genau entsprechend der gleichzeitig erfolgenden Abnahme von v_t zurück.

Es wurden auch Dehnungsversuche mit trockenen Fäden angestellt. Ihre maximale Dehnbarkeit war etwa 1,4. Quellungsanisotropiemessungen waren hier jedoch nicht möglich, da die gedehnten Fäden beim Aufquellen eine derart starke Retraktion aufwiesen, daß sie nahezu auf ihre ursprüngliche Länge zurückfederten! Der Q-Wert beim Entquellen war dementsprechend nahezu = 1. Die Deformation der trockenen Fäden war demnach völlig reversibel. Die Retraktionserscheinungen und ihre quantitativen Ergebnisse sind ebenfalls bedeutungsvoll für die Theorie des Deformationsmechanismus. Sie bilden eine kräftige Stütze für die bisher von Hermans entwickelten Vorstellungen, wobei eine prinzipielle Umkehrbarkeit der Deformationsvorgänge bei diesen Objekten vorausgesetzt wurde[24]).

[24]) Vgl. P. H. Hermans, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **43**, 1032 (1940); Cellulosechem. **18**, 97 (1940); Kolloid-Z. **96**, 311 (1941); Cellulosechem. **19**, 117 (1941).

6. Die Röntgenspektrogramme.

Die durchgeführte Röntgenuntersuchung trägt bloß einen orientierenden Charakter[25]). Das Diagramm der ungequollenen isotropen Fäden (Kupfer Kα-Strahlung) ist in Fig. 7 wiedergegeben. Der mehr oder weniger scharf ausgebildete innere Ring entspricht einem Netzebenenabstand von 7 Å. Die Interferenz ist nach Mathieu[26]) für die Nitrozellulose charakteristisch (Interferenz A_1 nach Trogus und Heß[27])]. In orientierten Präparaten zieht diese Interferenz sich auf den Äquator zusammen; sie ist einer paratropen Ebene zugeordnet.

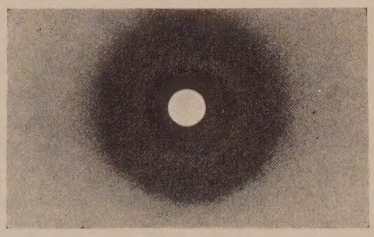

Fig. 7. Röntgendiagramm des trockenen isotropen Nitrozellulosefadens.

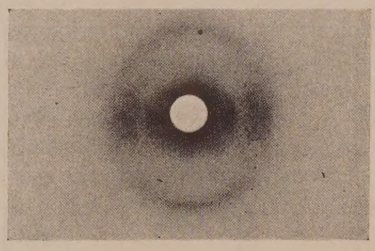

Fig. 8. Röntgendiagramm eines trockenen, um $v_t = 3{,}4$ vorgedehnten Nitrozellulosefadens.

Bekanntlich wird das Diagramm der Nitrozellulose durch Quellungsmittel des öfteren beeinflußt bzw. gänzlich verändert[28]). Durch geringe Mengen bestimmter Quellungsmittel können die Durchmesser der Debye-Scherrer-Kreise

[25]) Mangels einer Apparatur für die photometrische Auswertung der Diagramme mußten wir uns auf eine visuelle, semiquantitative Beurteilung beschränken.

[26]) M. Mathieu, Trans. Faraday Soc. **29**, 122 (1933).

[27]) C. Trogus und K. Heß, Z. physik. Chem. Abt. B **12**, 268 (1931).

[28]) J. R. Katz und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. A **149**, 371; **151**, 145, 163, 172 (1930); J. J. Trillat, Trans. Faraday Soc. **29**, 85 (1933).

sich etwas verändern. Bei trockenen Fäden, die mit Azeton in Berührung gewesen waren und noch geringe Mengen dieses Lösungsmittels festhielten, fanden wir eine Verkleinerung des Durchmessers des inneren Ringes um 2 Proz. Mit reinem Alkohol vorbehandelte Fäden wiesen keine Veränderung des Diagrammes auf.

In Fig. 8 ist das Diagramm eines stark gedehnten Fadens ($v_t = 3{,}4$) wiedergegeben. Der schärfere innere Ring hat sich zu schmalen Sicheln um den Äquator zusammengezogen, der diffuse äußere Ring hat sich in mehrere diatrope und paratrope Interferenzen aufgespalten.

Zur semiquantitativen Abschätzung der Orientierung wurde der erstere herangezogen und in folgender Weise vorgegangen.

Da die Sicheln nach zwei Seiten ziemlich scharf abschneiden, wurde das Vorliegen eines Grenzwinkels α_g vorausgesetzt[29]). Der Kreisbogen, über den sich die Sicheln erstrecken, konnte gemessen werden und lieferte dann den Wert $2\,\alpha_g$. Hieraus wurde der mittlere Orientierungswinkel α_m berechnet nach früher angegebenen Formeln[30]).

In Fig. 9 sind die so ermittelten α_m-Werte gegen den Dehnungsgrad v und in Fig. 10 gegen v_t aufgetragen.

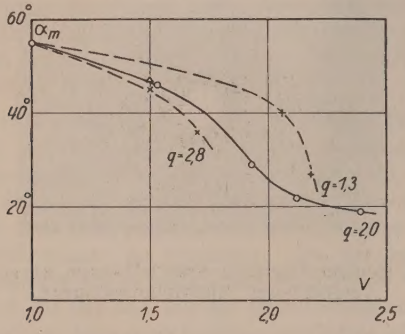

Fig. 9. Mittlere Orientierung α_m aus dem Röntgendiagramm, aufgetragen gegen den experimentellen Dehnungsgrad v.

Δ Dehnung in trockenem Zustand; $q = 1$. + Dehnung in reinem Alkohol; $q = 1{,}3$; ○ Dehnung in Alkohol mit 16,7 Vol.-Proz. Azeton; $q = 2{,}0$; × Dehnung in Alkohol mit 31 Vol.-Proz. Azeton; $q = 2{,}8$.

Es besteht insofern qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quellungsanisotropie (Fig. 5 und 6), daß in Fig. 9 eine Kurvenschar gefunden wird, während in Fig. 10 sämtliche Meßpunkte sich nahezu auf eine einzige Kurve vereinigen lassen. Eine quantitative Übereinstimmung mit den aus den Messungen der Quellungsanisotropie berechneten α_m-Werten (siehe gestrichelte Kurve in Fig. 10) liegt aber nicht vor[31]). Eine solche Übereinstimmung ist auch von vornherein nicht zu erwarten, da die beiden α_m-Werte in verschiedener Weise definiert sind[32]).

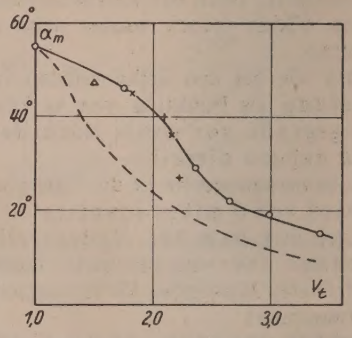

Fig. 10. Die gleichen α_m-Werte der Fig. 9, aufgetragen gegen den Dehnungsgrad v_t mit Bezug auf den trokkenen Zustand. Punktbezeichnung wie in Fig. 9. (Gestrichelte Linie aus Quellungsanisotropie berechnet.)

7. Einiges über die „mechanischen Eigenschaften" der Nitrozellulosefäden.

Es wurden einige Spannungs-Dehnungskurven für Fäden aufgenommen, die in dem Quellungsmittel mit 83,3 Vol.-Proz. Alkohol und 16,7 Vol.-Proz. Azeton vorgequollen, dann in verschiedenem Maße vorgedehnt und darauf wieder getrocknet wurden[33]). Das Ergebnis ist in Fig. 11 wiedergegeben, die der Fig. 5 aus der V. Mitteilung von Hermans[34]) für im gequollenen Xanthogenatzustand vorgedehnten Zellulosefäden vergleichbar ist. Parameter ist der bei der Vordehnung angewandte Dehnungsgrad v_t, der in der Figur zahlenmäßig angegeben ist. Das Maximum der Bruchfestigkeit wurde bei der Vordehnung $v_t = 2{,}9$ erreicht und beträgt etwa 19 kg/mm², ein nicht besonders hoher, aber mit der Festigkeit normaler Kunstseidefäden übereinstimmender Wert. Die Bruchdehnung des betreffenden Fa-

[29]) Hierzu P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 68 (1939).

[30]) Siehe die in Fußnote 29 zitierte Arbeit. Das Verfahren ist bloß annähernd, da es das Vorliegen einer Deformation nach dem zweiten Kratky'schen Grenzfalle voraussetzt.

[31]) Man vergleiche dazu die entsprechenden Ergebnisse für Zellulosefäden, Kolloid-Z. **96**, 30, 38 (1941).

[32]) Siehe Kolloid-Z. **97**, 223 (1941).

[33]) Diese Fäden wurden in der auf Seite 247 beschriebenen Weise von den letzten Spuren des Quellungsmittels befreit.

[34]) Hermans, Kolloid-Z. **86**, 117 (1939).

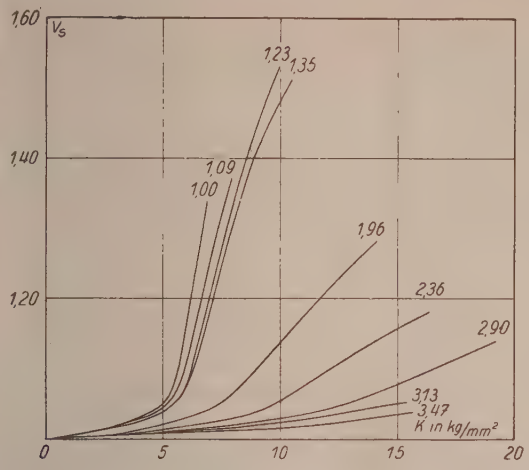

Fig. 11. Spannungs-Dehnungskurven trockener Nitrozellulosefäden. Parameter: Vordehnung v_t in gequollenem Zustand.

dens beträgt dabei 14 Proz. Es wird damit gezeigt, daß unsere Modellfäden den üblichen Kunstfäden durchaus vergleichbar sind. Die früher[34]) gefundene Erscheinung, daß bei allzu hoher Vordehnung die Bruchfestigkeit wieder abnimmt, wird auch hier wieder bestätigt. Außerdem wird hier beobachtet, daß eine kleine Vordehnung im gequollenem Zustand die Dehnbarkeit des trockenen Fadens zunächst vergrößert. Wir sind geneigt, das mit einer Auflockerung des Gefüges im Sinne einer Vergrößerung der Menge amorphen Materiales zugunsten des gittermäßig geordneten in Zusammenhang zu bringen. Weiteren Gründen dafür begegnen wir im III. Teil dieser Arbeit.

8. Zusammenfassung.

Die Herstellung gut dehnbarer, relativ fester isotroper Nitrozellulosefäden wird beschrieben. Mit diesen werden Dehnungsversuche durchgeführt bei verschiedenen Quellungsgraden, die durch Aufquellen in reinem Alkohol und Gemischen von Alkohol und Azeton erzielt wurden.

Die Orientierung wird an Hand der Anisotropie der Quellung und des Röntgendiagrammes messend verfolgt. Es werden dabei Ergebnisse erhalten, die in Übereinstimmung sind mit den in früheren Arbeiten bei analogen Untersuchungen an Zellulosefäden gefundenen.

Die Orientierung steigt als Funktion des Dehnungsgrades v in gequollenem Zustand um so rascher an, je nachdem der Quellungsgrad höher liegt. Betrachtet man dagegen die Orientierung als Funktion des Dehnungsgrades v_t (d. h. die Verlängerung mit Bezug auf den ungequollenen Zustand), verläuft sie unabhängig vom Quellungsgrad immer in derselben Weise.

Die Bruchfestigkeit der in gequollenem Zustand vorgedehnten Fäden erreicht maximal 19 kg/mm².

Es ist zu schließen, daß das die deformatorischen Eigenschaften bestimmende netzartige Gelgerüst in den nitrierten Fäden noch dasselbe Verhalten und die gleiche maximale Dehnbarkeit aufweist wie vor der Nitrierung.

Beim Verfolgen der Aufquellungsretraktion erweist sich die Deformation gequollen gedehnter Fäden als etwa bis zur Hälfte, die der trocken gedehnten Fäden als völlig umkehrbar.

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Universität Utrecht und der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda/Holland.

Deformation und Orientierung isotroper Nitrozellulosefäden.

II. Die Doppelbrechung in ungequollenem Zustande.

Von H. R. Kruyt (Utrecht), D. Vermaas (Utrecht) und P. H. Hermans (Ginneken).

(Eingegangen am 3. Mai 1942)

1. Einleitung.

Es schien besonders interessant, auch das polarisationsoptische Verhalten der Nitrozellulosefäden zu studieren und mit den Ergebnissen entsprechender Untersuchungen an Zellulosefäden zu vergleichen.

Die theoretischen Beziehungen zwischen Orientierungszustand und Doppelbrechung sind allerdings noch ziemlich unklar, und ihre quantitative Behandlung ist daher erschwert[1]). Gilt das schon für die Do[2]) im ungequollenen Zustande, um so mehr für die aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Do im gequollenen Zustande.

In dieser Arbeit werden wir zunächst erstere,

[1]) Siehe z. B. P. H. Hermans, Kolloid-Z. **97**, 223 (1941).

[2]) Hier weiter zu benützende Abkürzung für Doppelbrechung.

in einer nächsten Arbeit dann weiter die Do in gequollenem Zustande behandeln.

Es handelt sich bei diesen Versuchen um isotrope Nitrozellulosefäden, die zunächst in Alkohol bzw. Alkohol-Azetongemischen, wie in der voranstehenden Arbeit beschrieben ist, aufquollen, dann gedehnt und darauf wieder vom Quellungsmittel befreit wurden, also um ähnliche Versuche, wie sie in einer früheren Arbeit[3]) mit unveresterten Zellulosefäden ausgeführt wurden.

Die Do $(n_a - n_0)$ der trockenen Fäden wurde bestimmt durch Messung des Gangunterschiedes γ mit einem Kompensator nach Babinet unter Benützung von monochromatischem Licht einer Natriumlampe ($\lambda = 589$ mμ). Mit Hilfe der mikroskopisch gemessenen Fadendicke d ergibt sich

$$n_a - n_0 = \frac{\gamma \cdot \lambda}{d}.$$

Der Gangunterschied war auf 0,01 genau, der Dickenmessung haftete ein Fehler von 2 Proz. an.

Die Do der orientierten Nitrozellulosefäden ist negativ und bei entsprechendem Orientierungsgrad in absolutem Maß etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die positive Do der unveresterten Zellulose

2. Die Messungsergebnisse.

In der Fig. 1 ist das Ergebnis einiger Meßreihen an Fäden, die in reinem Alkohol bzw. in zwei Alkohol-Azetongemischen (siehe Beischrift zur Figur) gedehnt wurden, graphisch wiedergegeben.

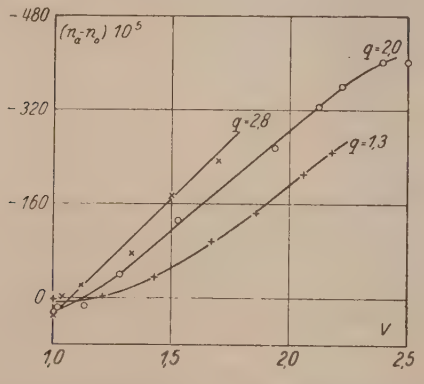

Fig. 1. Doppelbrechung in ungequollenem Zustand von Nitrozellulosefäden, die in verschiedenen Quellungszuständen gedehnt wurden, als Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v. q = Quellungsgrad beim Anfang der Dehnung. + gedehnt in reinem Alkohol; ○ gedehnt in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol +16,7 Vol.-Proz. Azeton; × gedehnt in 69 Vol.-Proz. Alkohol +31 Vol.-Proz. Azeton.

[3]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **98**, 62 (1941).

Die Do ist als Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v aufgetragen. Die Quellungsgrade, welche die Fäden beim Anfang der Dehnung besaßen, sind in der Figur ebenfalls angegeben[4]).

Man stellt hier qualitativ wieder die gleiche Erscheinung fest wie bei der Verfolgung der Quellungsanisotropie und des Röntgendiagrammes: Die Anisotropie nimmt als Funktion von v um so rascher zu, je nachdem der Quellungsgrad q beim Dehnen höher ist[5]).

Die als isotrop betrachteten Ausgangsfäden wiesen, wie aus Fig. 1 ersichtlich, noch eine geringe positive Do auf. Der Anfangspunkt für $v = 1$ wurde gemessen an isotropen Fäden, welche die gleichen Quellungs- und Entquellungsvorgänge durchgemacht hatten wie die gedehnten. Die aufeinanderfolgenden Quellungsoperationen hatten offenbar, infolge eines nicht ganz gleichmäßigen Verlaufes von außen nach innen (vgl. auch den I. Teil dieser Arbeit), eine geringfügige Orientierung der Teilchen senkrecht zur Fadenachse zur Folge (positive Eigen-Do des Fadens bei negativer Eigen-Do der Teilchen!).

Die in reinem Alkohol gedehnten Fäden zeigen, wie in der voranstehenden Arbeit bereits mitgeteilt wurde, die eigentümliche Erscheinung, daß beim Trocknen nach der Dehnung ein gewisses Zurücklaufen der Orientierung stattfindet[6]). Die wirkliche Orientierung, die diese Fäden nach der Dehnung hatten, ist daher etwas größer als die in trockenem Zustande gemessene. Der nahezu horizontale Anfangsteil der Alkoholkurve in Fig. 1 ist damit in Übereinstimmung. (Der Effekt ist nämlich bei geringen Dehnungen relativ am größten.)

In der Fig. 2 sind dann die gleichen Messungen gegen den auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad v_t (vgl. I. Teil) aufgetragen. Sämtliche Punkte liegen nun nahezu auf derselben Kurve, die einen geradlinigen Verlauf hat. Auch in dieser Beziehung besteht eine vollkommene Analogie mit früheren Ergebnissen[3]). Sogar der maximal erzielbare Dehnungsgrad $v_t = 3{,}45$ stimmt mit dem für diese Objekte ermittelten überein.

In der Fig. 2 sind außerdem einige Meßpunkte aufgenommen von Fäden, die einer Aufquellungs-

[4]) Die Änderung des Quellungsgrades während der Dehnung wird in der nächsten Arbeit behandelt werden.

[5]) Vgl. die voranstehende Mitteilung (I. Teil).

[6]) Diese Erscheinung möchten wir als „Entquellungsretraktion" bezeichnen. Siehe auch die in Fußnote 5 zitierte Arbeit.

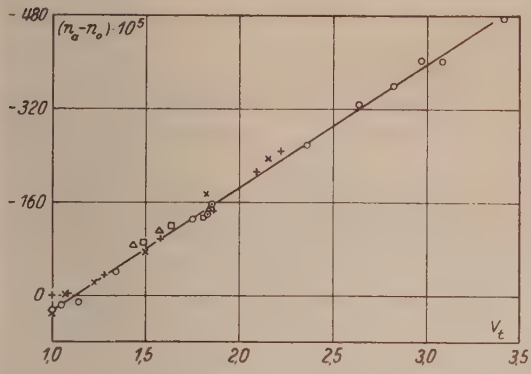

Fig. 2. Die gleichen Meßpunkte der Fig. 1 gegen den auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad v_t aufgetragen. Außerdem sind einige Retraktionspunkte aufgenommen. + Dehnung in reinem Alkohol; △ desgleichen nach Retraktion; ○ Dehnung in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol +16,7 Vol.-Proz. Azeton; □ desgleichen nach Retraktion; × Dehnung in 69 Vol.-Proz. Alkohol + 31 Vol.-Proz. Azeton; ⊙ desgleichen nach Retraktion.

retraktion unterzogen waren[7]). Auch die manchmal nach sehr erheblicher Schrumpfung der Fäden erhaltenen Retraktionspunkte fallen nahezu auf dieselbe Kurve. Sie liegen hier allerdings durchwegs ein wenig höher als die Dehnungskurve, doch ist auch hier die Regel, daß bei der Retraktion eine Umkehr des Orientierungsvorganges erfolgt, mit guter Annäherung bestätigt.

Auch hier muß hingewiesen werden auf die Tatsache, daß Horst Müller[8]) bei seinen ausführlichen Studien über die Deformationsvorgänge in molekularen Filz- und Netzstrukturen theoretisch sowie experimentell (an Polystyrol und ähnlichen thermoplastischen Hochpolymeren) ebenfalls zu geradlinigen Doppelbrechungs-Dehnungskurven gelangt.

Daß wir hier den Dehnungsgrad v_t und nicht den experimentellen Dehnungsgrad v in gequollenem Zustande als Dehnungsmaß zu betrachten haben, ist hier besonders klar, da wir von trockenen isotropen Fäden ausgegangen sind und die gedehnten Fäden wieder in trockenem Zustande gemessen haben[9]).

[7]) Vgl. hierzu den I. Teil dieser Arbeit und die Arbeit über die Retraktion als Ausdruck für die Reversibilität des Deformationsvorganges bei Zellulosefäden: P. H. Hermans, Cellulosechem. **19**, 117 (1941) und weiter derselbe, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **43**, 1032 (1940); Cellulosechem. **18**, 97 (1940); Kolloid-Z. **96**, 311 (1941); **97**, 231 (1941).

[8]) F. Horst Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306; **96**, 327 (1941).

[9]) Vgl. hierzu die in Fußnote 3 zitierte Arbeit an unveresterten Zellulosefäden.

Wir wollen hier einmal annehmen, daß die Do in trockenem Zustande als ein Maß für die mittlere Orientierung der Molekülketten bzw. ihrer einzelnen Glieder mit Bezug auf die Fadenachse betrachtet werden darf[8]). Weiter wollen wir einmal postulieren, daß sie die „Eigendoppelbrechung" des mizellaren Systemes[10]) darstellt[11]). Setzen wir weiter für die Eigen-Do bei idealer Orientierung den Wert E voraus, dann können wir schreiben:

$$n_a - n_0 = f_e \cdot E .$$

Hierin stellt f_e einen von dem Orientierungsgrad abhängigen Zahlenfaktor zwischen 0 und 1 dar, den wir früher nach Kratky als den „optischen Orientierungsfaktor" bezeichnet haben[12]).

Diese Formel werden wir in der folgenden Arbeit als Ausgangspunkt für die Betrachtungen nehmen.

3. Zusammenfassung.

Isotrope Nitrozellulosefäden werden bei verschiedenen Quellungsgraden (Quellung in Alkohol und Alkohol-Azetongemischen) gedehnt und darauf ihre Doppelbrechung im völlig entquollenen Zustand gemessen.

Trägt man die gemessene Doppelbrechung als Funktion des im gequollenen Zustand angewandten „experimentellen" Dehnungsgrades v auf, dann ergibt sich, daß die Anisotropie um so rascher ansteigt, je nachdem der Quellungsgrad beim Dehnen höher liegt.

Trägt man die Doppelbrechung gegen den auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad v_t auf, dann fallen alle Meßpunkte auf einer einzigen Kurve zusammen.

Die Doppelbrechung ist somit, unabhängig vom Quellungsgrad beim Dehnen, eine eindeutige Funktion von v_t. Diese Funktion ist außerdem linear, in Übereinstimmung mit dem von F. Horst Müller für andere (thermoplastische) linear polymere Substanzen theoretisch sowie experimentell aufgefundenen Verhalten.

Die Beobachtungen an Nitrozellulosefäden sind in sämtlichen angeführten Punkten völlig analog den früher an unveresterten Zellulosefäden erhaltenen.

[10]) Der Ausdruck „mizellares System" ist hier im Sinne A. Frey-Wyssling's [Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas (Berlin 1938), 80ff.] gebraucht worden.

[11]) Mit dem Auftreten einer sogenannten Spannungs-Do brauchen wir bei diesen in gequollenem Zustande deformierten Objekten, wie an anderer Stelle schon dargetan wurde, nicht zu rechnen.

[12]) P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 68 (1939).

Aus dem Zoologischen Institut Gießen.

Quellung und Lichtbrechung, ein Vorlesungsversuch ausgeführt an Elastoidinfäden.

Von W. J. Schmidt (Gießen). (Eingegangen am 17. April 1942)

Die Elastoidinfäden (Hornfäden, Hornstrahlen, Keratotrichia, Actinotrichia), die bei Haien und Rochen den Saum der Flossen stützen, auch bei Knochenfischen in untergeordneter Bedeutung sich vorfinden, sind für manche grundlegenden Versuche an Proteinfasern (Vorführung der Doppelbrechung, Umkehr ihres Vorzeichens durch Phenole, fast vollkommen reversible thermische oder chemische Kontraktion unter Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung in verkürztem Zustand) hervorragend geeignet, aber außerhalb des Kreises der Zoologen kaum bekannt, obwohl bereits eine ansehnliche Zahl von Veröffentlichungen nicht nur über ihren Bau und ihre Entwicklung, sondern auch über ihr physikalisches Verhalten vorliegt.

Im folgenden habe ich die auf das physikalische Verhalten der Elastoidinfäden (insbesondere von Carcharias glaucus) bezüglichen Arbeiten zusammengestellt unter kurzem Hinweis auf ihren wesentlichen Inhalt.

1. W. J. Schmidt: a) Über den Feinbau tierischer Fibrillen, Naturwiss. **12**, 269, 296 (1924) [S. 299—300: Photogramme betr. Umkehr des Vorzeichens der positiven Doppelbrechung der Fäden durch Pikrinsäure]; b) Die Bausteine des Tierkörpers in polarisiertem Lichte (Bonn 1924) [S. 330: positiv zweiachsiges Konoskopbild mit kleinem Achsenwinkel auf dem Querschnitt, Umkehr des Vorzeichens der Fäden durch Pikrin-, Karbolsäure, Salizylaldehyd]; c) Über die thermische Verkürzung der Elastoidinfäden der Haie und die begleitenden optischen Erscheinungen, Z. Biol. **81**, 193 (1924) [hier zunächst ältere Literatur besprochen, weiter thermische Verkürzung in Wasser bei 56—60° C an alkoholfixierten Fäden, die beim Abkühlen wieder zurückgeht. „Die Länge, die der Faden vor dem Versuch besaß, wird allerdings nie mehr völlig erreicht." Umkehr des Vorzeichens im verkürzten Zustand und Rückkehr zum alten Vorzeichen mit der Verlängerung, beides unter Erhaltung der optischen Achse; Dehnbarkeit der Faser in verkürztem Zustand; bei Verkürzung durch Erwärmen in Luft findet nur geringe Wiederverlängerung statt; Auslösung der Verkürzung mit Chemikalien (konzentrierte Karbolsäure) und Wiederverlängerung durch deren Auswaschen]; d) Die Bedeutung des polarisierten Lichtes für histologische Untersuchungen, Arch. exper. Zellforschg **2**, 205 (1925) [Photogramm eines gestreckten und eines in heißem Wasser verkürzten Elastoidinfadens zwischen gekreuzten Nikols, weiter eines partiell in Luft verkürzten Fadens]; e) Der submikroskopische Bau der tierischen Gewebe, erschlossen aus der Polarisationsoptik, Arch. exper. Zellforschg **6**, 350 (1928) [Schema der Optik eines gestreckten und eines thermisch verkürzten Elastoidinfadens]; f) Beiträge zur Doppelbrechung des menschlichen Kopfhaares, Z. Zellforschg **15**, 188 (1932) [Anmerkung 2, S. 199: Beobachtungen an frischen Elastoidinfäden von Carcharias glaucus: nach thermischer Verkürzung Wiederverlängerung langsamer als bei alkohol- oder formolfixierten Fäden und auch nicht in dem Ausmaß wie dort]; g) Polarisationsoptische Analyse des submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben, Abderhaldens Handb. Abt. V, Teil 10, 435 (1934) [Brechzahl der Elastoidinfäden 1,556; Imbibitionsversuche zur Trennung von Form- und Eigendoppelbrechung mit Glyzerin und Anethol; charakteristische Abknickung verkürzter Teile gegen noch gestreckte bei der ersten thermischen Kontraktion; Senkung der Doppelbrechung unter Erhaltung des Vorzeichens bei thermischer Verkürzung in Luft; chemische Kontraktion durch Thoulet'sche Lösung, Kali-, Natronlauge]; h) Erläuterung von Präparaten in polarisiertem Licht als Einführung zum Referat über den submikroskopischen Bau tierischer Zellen und Gewebe, Verh. Dtsch. zool. Ges. **1939**, 253 [irreversible thermische Verkürzung durch Erhitzen in konzentriertem Glyzerin unter sehr starker Senkung der Doppelbrechung, ja Negativwerden]; i) Polarisationsoptische Erforschung des submikroskopischen Baues tierischer Zellen und Gewebe, Verh. Dtsch. zool. Ges. **1939**, 303 [Schema der feinbaulichen Vorgänge bei der thermischen Verkürzung].

2. E. Fauré-Fremiet: a) La structure des fibres d'élastoïdine, Arch. Anat. micr. **32**, 249 [Struktur, Veraschung, wechselnde Lage der Achsenebene des Konoskopbildes auf dem Fadenquerschnitt, von Ort zu Ort. Doppelbrechung — im Zustande normaler Imbibition — etwa 0,0042 $\pm$ 0,0002; Formdoppelbrechungskurve, Eigendoppelbrechung von etwa 0,003]; b) Propriétés élastiques de l'élastoïdine, J. Chim. physique **33**, 681 (1936) [Elastizitätsmodul (E) im gestreckten Zustand („Elastoidin I") zwischen 7 und 58° C hat einen mittleren Wert von 71—42, Verlängerung bis zum Zerreißen beträgt 1,7 Proz. und die Zerreißspannung 0,8 kg/mm²; die gleichen Werte für „Elastoidin II" bei der Umwandlungstemperatur lauten: E = 0,07, Verlängerung 300 Proz., Zerreißspannung 0,3 kg/mm²]; c) Les transformations thermiques de l'élastoïdine, J. Chim. physique **34**, 125 (1937) [nach der ersten thermischen Verkürzung und der durch Abkühlen oder Dehnen wieder erzeugten Verlängerung erneute Verkürzung schrittweise in einem größeren thermischen Bereich; einmal verkürzt gewesene und zum Zustand I zurückgekehrte Fasern für Trypsin angreifbar geworden, wenn auch weniger als Zustand II; durch Erwärmen auf 120° Umwandlung schließlich bis zu $^9/_{10}$ in eine Elastoid-Albumose, wobei ein Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff austritt].

3. E. Fauré-Fremiet und R. Woelfflin: a) L'imbibition aqueuse des fibres d'élastoïdine, J. Chim. physique **33**, 666 (1936) [Imbibitionsvermögen in Abhängigkeit von Wassergehalt, Temperatur, p_H; anisotrope Volumänderung beim

Quellen: Länge der Fäden unverändert, Dicke mit steigender Imbibition kontinuierlich zunehmend]; b) La température de transformation de l'élastoïdine, J. Chim. physique **33**, 801 (1936) [thermischer und chemischer Umwandlungspunkt der positiv doppelbrechenden Fäden von normaler Elastizität (Elastoidin I) in die hochelastischen negativ doppelbrechenden (Elastoidin II) liegt für normalen Quellungszustand ungefähr bei 62° C; Längsspannung oder Entwässerung treibt den Umwandlungspunkt in die Höhe; Chemikalien, welche die Hydratation vermehren oder Quellung herbeiführen, senken ihn; chemische Verkürzung als Senkung der Umwandlungstemperatur unter 20° aufgefaßt].

4. G. Champetier und E. Fauré-Fremiet: Etude roentgenographique de la structure des fibres d'élastoïdine, J. Chim. physique **34**, 197 (1937) [„Elastoïdin I" liefert röntgenographisch ein Faserdiagramm, aus dem sich unter Zugrundelegung einer α-Aminosäure eine Identitätsperiode von 2,9 Å in der Faserlänge errechnen läßt; es sei hier erinnert, daß der entsprechende Wert bei Kollagen 2,8 Å beträgt; Elastoidin II aber gibt das Diagramm einer amorphen Substanz; alle intermediären Zustände zeigen Überlagerung der beiden Diagramme, wobei mit steigender Wiederverlängerung das Faserdiagramm immer deutlicher hervortritt. Bei der Verkürzung geht ein Teil der Brücken zwischen den Fadenmolekeln zugrunde, und daher wird bei der Wiederverlängerung der ursprüngliche Zustand nicht mehr ganz hergestellt].

5. H. Garrault: a) Développement des fibres d'élastoïdine (actinotrichia) chez les salmonides, Arch. Anat. micr. **32**, 105 (1936) [Elastoidinfäden bei Knochenfischen: die ersten Fäden an der Schwanzflosse lebender Forellenembryonen von etwa 7 mm Länge beobachtet; bei 10 mm langen Embryonen positive Doppelbrechung deutlich — 0,004 bis 0,005 —; Brechzahl ungefähr 1,55—1,56]; b) L'élastoïdine des poissons téléostéens, Ann. Physiol. **12**, 291 (1936) [in den embryonalen Flossen und in der „Fettflosse" der Teleostier löst sich die Substanz der Fäden, nachdem thermische Verkürzung bei 50—60° C eingetreten ist — „Proelastoidin" —]; c) Formation des baguettes d'élastoïdine chez les embryons des salmonides, C. R. Acad. Sci. Paris **200**, 1248 (1935) [Elastoidinfäden der Knochenfische entwickeln sich unabhängig von Mesenchymzellen, die sich erst später ihnen anschmiegen; positive optische Achse parallel der Faserachse].

6. W. T. Astbury und R. Lomax: An X-ray-study of the hydration and denaturation of proteins, J. chem. Soc. **1935**, 846 [Röntgendiagramm eines trocknen und eines feuchten Elastoidinfadens von Carcharias].

7. L. E. R. Picken: Les propriétés thermoélastiques d'élastoïdine et leur signification moléculaire, J. Chim. physique **34**, 764 (1937) [thermoelastisches Verhalten: bei Elastoidin I Verminderung der elastischen Kraft mit steigender Temperatur gleich einem kristallinen Körper; im Augenblick der Umwandlung in Elastoidin II Zunahme der elastischen Kraft; jetzt thermoelastische Eigenschaften ähnlich vulkanisiertem Kautschuk bei mittlerer Verlängerung; beim Abkühlen Verminderung des thermischen Koeffizienten der elastischen Kraft; die Hauptvalenzketten dürften netzartig zusammenhängen und unterhalb der Umwandlungstemperatur Kristallite bilden. Begrenzte Relaxation scheint anzuzeigen, daß ein Teil der Fadenmolekeln frei in den Maschen des Netzwerks liegt].

8. E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **96**, 284 (Diskussionsbemerkung zum Vortrag Küntzel, Die Struktur der Kollagenfaser), erwähnt eigene nicht näher veröffentlichte messende Versuche zur thermischen Kontraktion der Elastoidinfäden: kleiner Verkürzungsrückstand.

Da die Elastoidinfäden nicht im Handel erhältlich sind, muß jeder Benutzer selbst das Untersuchungsmaterial gewinnen, am besten aus Haifischflossen. Diese kann man, zweckmäßig in Formol eingelegt, von Meeresstationen, etwa der Biologischen Anstalt Helgoland oder der Zoologischen Station Neapel, beziehen gegen geringes Entgelt, und da Haie auch regelmäßig in zoologischen Übungen untersucht werden, so dürften auch manche zoologische Universitätsinstitute bereit sein, ein Stück einer solchen Flosse abzugeben. Löst man zunächst die Haut von der Flosse ab, dann werden die Elastoidinfäden als dicht nebeneinanderliegende, gerade, glasklare Gebilde sichtbar, die sich im ganzen nach dem freien Ende hin verjüngen, aber außerdem beiderseits sich zuspitzen. Bei großen Haien kann ein Faden bis 20 cm Länge und an der Basis eine Dicke bis zu 2 mm erreichen; aber auch bei bedeutend geringeren Ausmaßen eignen sich die Fäden für Versuche noch sehr gut. Man faßt nun einen der freigelegten Fäden an der Basis mit einer Pinzette und zieht ihn, zur Vermeidung von Knickung möglichst in der Ebene der Flosse bleibend, aus dem umgebenden Bindegewebe heraus. Die Fäden sind (auch in frischem Zustand) eigentümlich starr, aber elastisch biegsam, praktisch undehnbar, von rundlichem Querschnitt, zeigen Längsspaltbarkeit und auf dem Durchschnitt eine konzentrische Schichtung, die ihr Dickenwachstum widerspiegelt. Sie besitzen im natürlichen Zustande hohen Wassergehalt, nehmen daher beim Eintrocknen bedeutend an Dicke ab und verkrümmen sich öfter dabei, ja drillen sich. Daher muß man die Fäden, falls sie nicht gleich verwendet werden, feucht aufheben, etwa in 10proz. Formol.

Das Material der Elastoidinfäden erinnert in manchen Punkten (Undehnbarkeit, hohe Zugfestigkeit, Doppelbrechung, Phenolreaktion) an Kollagen, unterscheidet sich aber von diesem durch große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien und läßt sich durch Kochen nicht in Leim, d. h. eine beim Abkühlen gelierende Lösung verwandeln. Hinsichtlich der letzten Eigenschaften stehen die Elastoidinfäden vielmehr dem Elastin, dem Baustoff der gummi-

artig dehnbaren, im unbeanspruchten Zustand nicht doppelbrechenden elastischen Fasern nahe, und daher haben sie ihren Namen erhalten.

Bekanntlich wird die Lichtbrechung einer Faser durch ihren Quellungszustand beeinflußt: sie hängt von den relativen Volumina des festen Materials und der aufgenommenen Quellflüssigkeit und von den Brechzahlen dieser beiden Anteile ab, Umstände, die nach einer Mischungsformel zusammenwirken. Könnte man eine (isotrope) Faser durch eine Flüssigkeit von gleicher Brechzahl wie das Fasermaterial zum Quellen bringen, dann bliebe bei der Quellung die Lichtbrechung unverändert; bei größerem oder kleinerem Brechungsindex der Flüssigkeit aber muß die Lichtbrechung der Faser bei der Quellung ansteigen bzw. sinken. Solches Verhalten wird bei doppelbrechenden Fasern dadurch verwickelter, daß der Quellungsvorgang für die beiden Hauptbrechungsindizes der Faser getrennt zu verfolgen ist; jedoch mag ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse und auch auf andere Umstände (etwaige Änderung der Brechzahl der quellenden Flüssigkeit durch Adsportion) unterbleiben, da alles dies für einen qualitativen Versuch keine wesentliche Rolle spielt.

Unter den natürlichen Fasern finden sich nicht viele, bei denen die Änderung der Lichtbrechung durch Quellung sich zu einem eindrucksvollen Vorlesungsversuch ausgestalten läßt, der etwa in Mikroprojektion vorgeführt werden könnte. Denn einerseits ist meist die Quellung der Fasern für indifferente Flüssigkeiten — Wasser — gering, und andererseits setzt sie in der Regel allmählich ein, so daß keine scharfe Grenze zwischen gequollenem und ungequollenem Gebiet auftritt. Damit wird es aber unmöglich, unter dem Mikroskop an der Grenze der beiden Bereiche die Becke'sche Linie zu beobachten, die ohne weiteres ein Urteil erlauben würde, wie sich die Brechzahl des gequollenen zu der des ungequollenen Materials verhält: bekanntlich gilt die Regel, daß die helle Becke'sche Linie sich beim Heben des Tubus in das höher brechende Medium hinein bewegt. Benutzt man aber stärkere Säuren oder Alkalien zum Quellen, so bleibt fraglich, was von der Änderung der Lichtbrechung auf Quellung und was auf chemische Änderung des Materials zu beziehen ist.

Alle diese Schwierigkeiten fallen bei den Elastoidinfäden fort; denn sie beladen sich in trockenem Zustand schnell mit Wasser unter erheblicher Zunahme ihrer Dicke, was die Quellung offensichtlich werden läßt, und zugleich erreicht die Quellung mit dem Vordringen des Wassers fast im Augenblick den Maximalwert, was eine scharfe Absetzung des gequollenen von dem ungequollenen Anteil nach sich zieht. Schließlich besteht zwischen der Brechzahl der Fäden in trockenem Zustand (1,56) und jener des Wassers (1,33) ein so erheblicher Unterschied, daß von vornherein mit einer beträchtlichen Änderung der Lichtbrechung beim Quellen gerechnet werden darf.

Man muß also zunächst den Faden trocknen; um dabei sein Verkrümmen zu verhindern, richtet man den an der Luft liegenden Faden von Zeit zu Zeit zwischen den Fingern etwas gerade. Ist er vollkommen hart geworden — nach einigen Stunden —, dann kann man ein kleines, etwa $^1/_2$ cm langes Stück von ihm abschneiden, dieses auf einen Objektträger unter Deckglas in Wasser bringen und die Quellung mikroskopisch beobachten: das Wasser dringt von allen Seiten in den Faden ein, wobei der gequollene äußere Anteil wie ein stetig dicker werdender schwächer lichtbrechender Mantel den noch ungequollenen Kern umhüllt (Fig. 1). Die Grenze zwischen beiden ist scharf ausgebildet und schiebt sich von den Seiten (a, Fig. 1) und von den Schnittenden (b, Fig. 1) her unaufhörlich weiter gegen das Innere des Fadens hin, so daß schon nach einigen Minuten der Kern verschwunden, also der Faden unter bedeutender Zunahme seiner Dicke vollständig gequollen ist. Der rasche Ablauf dieses Vorganges hat den Nachteil, daß das Präparat kurz vor der Demonstration hergestellt werden muß, und damit die Möglichkeit fehlt, aus mehreren Präparaten das günstigste auszuwählen.

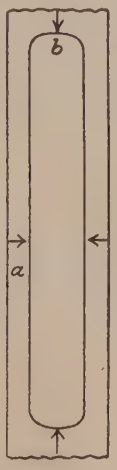

Fig. 1. Quellung eines frei liegenden Elastoidinfadens in Wasser (Schema). Die Grenze zwischen gequollenem (außen) und ungequollenem Anteil schiebt sich von den Seiten (a) und von den Schnittenden (b) her mit fortschreitender Quellung allmählich nach innen vor.

Ein in dieser Hinsicht einwandfreies und weit lehrreicheres Präparat erhält man aber in folgender Weise. Ein trockenes Fadenstück wird auf einem Objektträger knapp bis zur Hälfte seiner Länge in einen kleinen Tropfen nicht zu dünnflüssigen Kanadabalsams eingeführt. Dann legt man vorsichtig ein Deckglas auf und überläßt das Präparat (Fig. 2) sich selbst, bis der Balsam einigermaßen erhärtet ist (1—2 Tage). Dabei kriecht der Balsam zunächst ein wenig

Fig. 2. Präparat zur Quellung eines Elastoidinfadens, der zur Hälfte in Kanadabalsam (punktiert) eingelassen ist.

auf dem Faden weiter, macht aber alsbald halt. Der Faden befindet sich also jetzt zum Teil in Luft, zum Teil in Kanadabalsam. Nun setzt man mit einer Pipette am Rande des Deckglases Wasser zu, so daß der ehemals in Luft ragende Teil des Fadens ganz von diesem umgeben ist; er beginnt alsbald zu quellen. Das Wasser, das zugleich vom Schnittende des Fadens und von seiner Zylinderfläche her eindringt, wird dort, wo der Faden in Balsam eingebettet ist, am Fortschreiten gehemmt, da der nur wenig nachgiebige Balsam der Querschnittsvergrößerung des Fadens beim Quellen Widerstand leistet. Daher erscheint die Grenzlinie zwischen gequollenem und ungequollenem Teil nicht als ein Zylindermantel wie bei dem frei quellenden Faden, sondern ähnlich einem abgestumpften Kegel (a, Fig. 3), der seine Basis der Grenzfläche Wasser—Balsam (W, B) zukehrt. Diese Grenzfläche verschiebt sich nun, immer langsamer fortschreitend, in den von Balsam umhüllten Faden hinein; dabei wird der Kegel zunächst niedriger (b, c, Fig. 3) und geht schließlich in eine flachkuppige Ebene über (d, Fig. 3), die quer über den Faden hinweg läuft und eine ausgezeichnete Möglichkeit bietet, die Becke'sche Linie an der Grenze zwischen gequollenem und ungequollenem Gebiet zu beobachten.

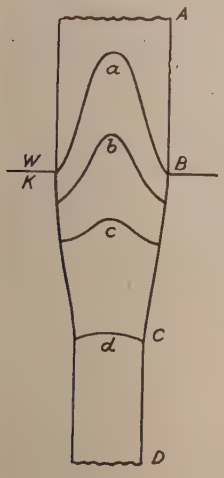

Fig. 3. Schema der fortschreitenden Quellung eines Elastoidinfadens, der nach Art der Fig. 2 eingebettet ist: W Wasser, K Kanadabalsam; a, b, c, d mit fortschreitender Zeit sich verschiebende Grenze zwischen gequollenem und ungequollenem Gebiet; A B der von Wasser umgebene Teil des Fadens: zylindrisch gequollen; B C der Quellkegel von Balsam umhüllt; C D der ungequollene Teil des Fadens.

Die geschilderte Formänderung der Grenzfläche hängt damit zusammen, daß nach dem Überschreiten der Grenze zwischen Wasser und Kanadabalsam (bei B, Fig. 3) die Flüssigkeit nicht mehr von den Seiten her in den Faden eindringen kann, sondern für ihr Vorrücken immer mehr auf die Längsrichtung beschränkt wird. Ist das Wasser etwa bis C fortgeschritten, so bietet der Faden eine sehr bezeichnende Gestalt dar: soweit er frei in Wasser liegt (Abschnitt A, B, Fig. 3), bewahrt er beim Quellen seine Zylinderform — unter Zunahme des Querschnitts; wo aber der Faden von Balsam umschlossen ist (B, C, Fig. 3), da hat er die Gestalt eines Kegels angenommen, dessen abgestumpfte Spitze in die Grenze zwischen gequollenem und ungequollenem Bereich (bei C) fällt. Dieser „Quellkegel" ist der Ausdruck des zunehmenden Widerstandes, den der umhüllende Balsam der Querschnittsvergrößerung der Faser entgegensetzt und also auch der Ausdruck der abnehmenden Wasseraufnahme des Fadens. Ist dieser Zustand erreicht, dann geht die Quellung nur sehr langsam weiter, weil der Weg, den das Wasser zurücklegen muß, immer länger wird, und so bleibt das Präparat, wenn das Wasser darin vor dem Verdunsten geschützt wird (Aufheben unter einer Glasglocke), stundenlang brauchbar.

Fig. 4 gibt ein Photogramm einer derartig

Fig. 4. Photogramm eines nach Art von Fig. 3 quellenden Elastoidinfadens: oben Wasser, unten Balsam; oben der in Wasser gequollene Teil des Fadens, darunter der Quellkegel in Balsam, zutiefst der ungequollene Teil des Fadens. 31 : 1.

gequollenen Faser: nach oben ragt er frei ins Wasser, unten ist er von Balsam umhüllt, der kegelartig am Faden emporsteigt und im Bogen über ihn hinweg geht. Man erkennt deutlich die Zylindergestalt des im Wasser liegenden Abschnittes und weiter den Quellkegel in Balsam, dessen Grenze gegen den ungequollenen Fadenteil eine scharf ausgeprägte Becke'sche Linie darbietet. Fig. 5 zeigt bei stärkerer Vergrößerung oben den Quellkegel in Balsam, unten den ungequollenen Fadenabschnitt; es ist bemerkenswert, wie mit dem Quellen des Fadens seine Längsstreifung (Ausdruck der konzentrischen Schichtung) bedeutend verstärkt wird.

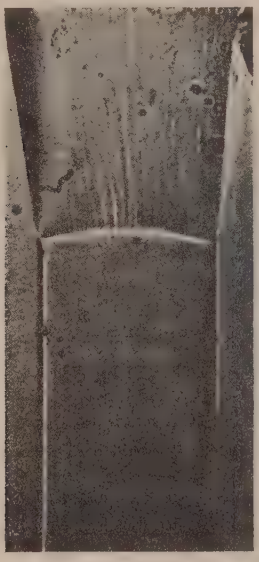

Fig. 5. Ausschnitt aus Fig. 4 bei stärkerer Vergrößerung: oben der Quellkegel, unten der ungequollene Teil des Fadens, auf der Grenze zwischen beiden die helle Becke'sche Linie. 68 : 1.

An einem solchem Präparat läßt sich nun, abgesehen von dem bereits erörterten Quellungsverhalten, die damit Hand in Hand gehende Änderung der Lichtbrechung am Spiel der Becke'schen Linie ablesen. Bezeichnet man mit $n_F = 1{,}56$ die Brechzahl des Fadens im trockenen, mit n_{Fq} im gequollenen Zustand, mit $n_W = 1{,}33$ die Brechzahl des Wassers und mit $n_K = 1{,}54$ die Brechzahl des Kanadabalsams und weiter mit den Pfeilen bei a, b, c, d in Fig. 6 die Bewegungsrichtung der Becke'schen Linie an der betreffenden Stelle, so ergibt sich nach der S. 256 genannten Regel Folgendes: Bei a: $n_F > n_K$; bei b: $n_F > n_{Fq}$; bei c: $n_{Fq} < n_K$ und schließlich bei d: $n_{Fq} > n_W$. Daraus folgt: $n_F > n_{Fq} > n_W$, d. h. die Brechzahl des gequollenen Fadens liegt zwischen der des trockenen Materials und der Brechzahl des Wassers (siehe S. 256). Dabei ist allerdings zu beachten, daß n_{Fq} im Quellkegel keinen konstanten Wert hat, sondern nach dem freien Ende des Fadens in Wasser hin abfällt.

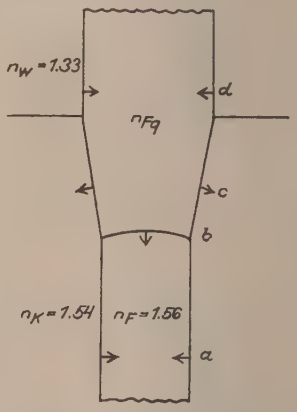

Fig. 6. Verhalten der Becke'schen Linie bei einem Präparat nach Art von Fig. 3: die Pfeile geben die Bewegungsrichtung der Linie beim Heben des Tubus an den Stellen a, b, c, d an.

Zusammenfassung.

Um eine scharfe Grenze (mit Becke'scher Linie) zwischen gequollenem und ungequollenem Gebiet quer durch einen Elastoidinfaden zu legen, wird der trockene Faden, zur Hälfte in Kanadabalsam eingeschlossen, in Wasser quellen gelassen. An einem solchen für einen Vorlesungsversuch geeigneten Präparat, dessen Darstellung und Verhalten bei der Quellung näher beschrieben wird, läßt sich an Hand der Becke'schen Linie an geeignet gewählten Stellen ablesen, daß die Lichtbrechung des gequollenen Fadens zwischen der des ungequollenen und der des Wassers liegt.

Versuche zur Deutung der Neigung experimenteller Kurven der Doppelbrechung.

Von Hans H. Pfeiffer (Bremen). (Eingegangen am 12. April 1942)

Obschon die (theoretischen) Hyperbeln der Formdoppelbrechung nach der Mischkörpertheorie von O. Wiener[1]) zum Koordinatensystem, auf welches sie bezogen werden, je nach der Natur des Mischkörpers positiv oder negativ geneigt sind, können wir, wie Frey-Wyssling[2]) nachgewiesen hat, bei experimentellen Kurven der Doppelbrechung wegen der weitgehend affinen Transformation und der meist 100fachen Überhöhung des Maßstabes für die Auftragung der Anisotropiewerte (Γ bzw. $[n_a - n_0] \cdot 10^{-3}$) eigentlich keine augenfällige Neigung der Kurve erwarten. Auch kann man entgegen Baas-Becking und Galliher[3]) aus der Neigungsrichtung der Hyperbelachse keineswegs eine Entscheidung zwischen Stäbchen- und Schichtenmischkörper entnehmen, indem die Neigungsrichtung der Kurven (rechts bzw. links) von der positiven bzw. negativen Auftragung des Maßstabes der Anisotropie abhängt. Die Erklärung für die oft auffallende Neigung der experimentellen Formdoppelbrechungskurven (nach Neigungsgrad und -richtung) sieht Frey-Wyssling[4]) in der Differenz des polaren Charakters der Gerüstsubstanzen und der benutzten Imbibitionsflüssigkeiten. Homöopolare Gerüstsubstanzen sollen mit ebensolchen Imbibitions-Flüssigkeiten symmetrisch zur y-Achse orientierte Kurven ergeben [Beispiele: Tonerdefasern nach W. Krausse, Kieselskelette pflanzlicher Zellwände nach A. Frey, Chitinsehnen nach Diehl und van Iterson[5]), Zahnschmelz nach Harders-Steinhäuser[6])], während bei Kontakt zweier heteropolarer Substanzen die Formdoppelbrechung im Vergleich zur Theorie gesenkt, bei Kontakt hetero- und homöopolarer Substanzen aber erhöht wird, d. h. die Formdoppelbrechungskurve je nach der hydrophoben bzw. hydrophilen Natur der Gerüstsubstanzen bei Gebrauch schwach lichtbrechender Imbibitionsflüssigkeiten mit meist polaren Molekeln, stärker lichtbrechender mit gewöhnlich solchen apolaren Charakters nach rechts [Beispiele: Zelloidin nach Ambronn[7]) und Wächtler[8]), Sehstäbchen von *Rana* nach W. J. Schmidt, Cutin der entwachsten Außenhaut von *Clivia*-Blättern nach Mad. Mayer] bzw. links [Beispiele: Zellwand von *Corallina* nach Baas-Becking und Galliher[9]), Muskelmyosin nach H. H. Weber, Achsenfaden des Nerven nach R. S. Bear, F. O. Schmitt und J. Z. Young, Hydratzellulose nach P. Platzek[10])] geneigt ist. Diese durch die bei jenen Beispielen gefundene Neigung der Doppelbrechungskurven wohl einleuchtenden Schlußfolgerungen Frey-Wyssling's experimentell nachzuprüfen, ist das Ziel der hier kurz zu behandelnden Untersuchungen.

Wegen des benötigten weiten Refraktionsbereiches gelingt es leider nicht, die Reihenversuche mit verschiedenen Imbibitionsflüssigkeiten stets des gleichen Polaritätscharakters durchzuführen. So hat Platzek[10]) neben verschiedenen Alkoholen, bei welchen keine mit genügend hohem Brechungskoeffizienten vorkommen, o-Toluidin hinzugenommen und nach Meinung Frey-Wyssling's vielleicht dadurch bereits eine schwache Neigung der Doppelbrechungskurve gegen die y-Achse herbeigeführt. Die Beschränkung auf ein einziges Imbibitionsmedium und dessen Abstufung im Refraktionsverhalten mittels thermischer Beeinflussung scheitert vorläufig daran, daß mir keine Flüssigkeit bekannt geworden ist, welche einen genügend großen Temperaturkoeffizienten $\Delta n/\Delta t$ hat, um damit schon einen für die Entscheidung symmetrischer Kurvenlage ausreichend weiten Bereich erfassen zu können. Wählt man aber zwei Imbibitionsmedien verschieden hoher Brechbarkeit

[1]) O. Wiener, Abh. Sächs. Ges. Wiss., mathphysikal. Kl. **32**, 509 (1912); H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), 114f., 118f.; Fr. Weigert, Optische Methoden der Chemie (Leipzig 1927), 420f.; W. J. Schmidt, Handb. biol. Arbeitsmeth., V, **10**, 435, 475, 477f. (1934); Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Berlin 1937), 30; Verh. Dtsch. Zool. Ges. **41**, 303, 354f. (1939); A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938), 88f.

[2]) A. Frey-Wyssling, Kolloid-Z. **90**, 33 (1940).

[3]) L. G. M. Baas-Becking und Galliher, J. physic. Chem. **35**, 467 (1931).

[4]) A. Frey-Wyssling, loc. cit. 1940, 39; W. J. Schmidt, Protoplasma **34**, 237, 244f. (1940).

[5]) J. M. Diehl und G. van Iterson, Kolloid-Z. **73**, 142 (1935).

[6]) M. Harders-Steinhäuser, Kolloid-Z. **83**, 86 (1938).

[7]) H. Ambronn, Kolloid-Z. **18**, 90 (1916).

[8]) M. Wächtler, Kolloid-Beih. **20**, 157 (1924).

[9]) L. G. M. Baas-Becking und Galliher, loc. cit.

[10]) P. Platzek, Dissert. (Utrecht 1939).

und sucht diese durch Erwärmen oder Abkühlen auf einem heizbaren Objekttisch nach Eisenberg oder nach E. A. Wülfing (Temperaturmessungen mittels Thermoelements) abzustufen, so wird man nicht leicht zwei Flüssigkeiten finden, welche außer dem geforderten Refraktionsverhalten und genügend großen Temperaturkoeffizienten auch noch eine gute Übereinstimmung im Polaritätscharakter zeigen, ganz abgesehen davon, daß man in solchen Fällen zwei untereinander nicht verbundene Hyperbeläste bekommt, deren symmetrische Lage zur y-Achse im Koordinatennetz nicht leicht exakt erwiesen werden könnte. So bleibt denn zur experimentellen Prüfung der Schlüsse Frey-Wyssling's vorläufig nur die Möglichkeit, abgestufte Verdünnungen einer wässerigen Lösung von Kaliumquecksilberjodid (Thoulet'sche Flüssigkeit) zum Imbibieren zu benutzen, durch welche ein sehr weiter Refraktionsbereich, nämlich zwischen n_D 1,419 und 1,733, erfaßt werden kann (siehe Tabelle I). Nachteilig ist allerdings das langsame Eindringungsvermögen des Reagens (siehe unten).

Zur quantitativen Auswertung des Imbibitionsversuches muß die Intensität der Doppelbrechung bei der jeweiligen Stufe des Imbibitionsmittels gemessen werden. Das geschieht am einfachsten nach Gangunterschieden (Γ) in mμ mittels eines Kompensators. Als ein besonders empfindliches Messungsverfahren hat sich hierbei jenes von Brace[11]) in der Köhlerschen Ausführungsweise mittels $^1/_{16}$ λ-Glimmerplättchen (Glimmerkompensator E. Leitz, Wetzlar), Halbschattenkeil nach Macé de Lépinay und Fadenkreuzokular nach F. E. Wright bewährt. Um Störungen durch kompensatorische Nebeneffekte zu vermeiden, empfiehlt Schmidt[11]), dauernd ein Glimmerplättchen auf den Blendenträger des Abbe'schen Beleuchtungsapparats zu belassen und die von einem zum andern Objekt wechselnde Störung zu Beginn der Beobachtung durch Drehen des Plättchens möglichst zu beseitigen, d. h. das Gesichtsfeld auf höchste Dunkelheit zu bringen, was sich bei Gebrauch einer starken Lichtquelle und Anwendung einer engen Blendenöffnung sehr fein regulieren läßt. Überhaupt werden von ihm sehr ausführliche Arbeitsanweisungen gegeben, während die Bedingungsgleichungen und die Formeln zur Messung der Halbschattenazimute, der Phasendifferenzen und des Elliptizitätskoeffizienten bei Kohlrausch[12]) nachgelesen werden können. Der Glimmerkompensator der sehr geringen Phasendifferenz wird über dem Polarisator in einer Vorrichtung eingeschaltet, welche eine Drehung in der Ebene um die Mikroskopachse ermöglicht und den Drehungsbetrag mit Nonius abzulesen gestattet.

Zur experimentellen Prüfung der Schlüsse Frey-Wyssling's eignen sich ferner nur solche Beispiele, bei welchen sich nach der gebräuchlichen Imbibitionstechnik[13]) nach links oder nach rechts geneigte Kurven der Formdoppelbrechung ergeben haben. Aus äußeren Gründen bequem ermöglichter Rücksprache mit dem ersten Beobachter der Kurven mußten sich da die Sehstäbchen der Retina von *Rana*[14]) — benutzt wurde *R. temporaria* — am meisten empfehlen. Schon wegen der besseren Vergleichsmöglichkeit ist die Präparation des Objekts in engster Anlehnung an die Erfahrungen von Schmidt[15]) vorgenommen worden.

Wie dieser angibt, werden die Augäpfel in Zenker'scher Flüssigkeit ohne Eisessig [Helly'scher Flüssigkeit[16])] 2 Stunden fixiert, dann eröffnet und nochmals 2 Stunden im Fixiermittel belassen, ausgewaschen und über die steigende Alkoholreihe der Histologen in Paraffin eingebettet. Die Schnittdicke wird zweckmäßig auf 10 μ begrenzt. Entparaffiniert wird mit Xylol. Die Messung des Gangunterschiedes nach Durchtränkung damit — es ergeben sich etwa —8 bis 9 mμ — ist eine wertvolle Kontrolle für die Beendigung der Entparaffinierung. Zum Auswaschen dient absoluter Alkohol. Alsdann wird am besten mit der maximal verdünnten Stufe der Imbibitionsflüssigkeit angefangen. Wie gebräuchlich, wird deren richtiger Verdünnungsgrad zweckmäßig durch Messen des spezifischen Gewichtes geprüft (siehe Tab. I). Nach Ermittlung des aus der Kompensation sich ergebenden Gangunterschiedes wird mit Fließpapier abgetupft und mit weiterem Fließpapier solange wie möglich Flüssigkeit entzogen und dann mit der nächsten Stufe der Imbibitionsflüssigkeit XX bis I durchtränkt. In solcher Weise wird schließlich die ganze Reihe der zugehörigen Γ-Werte ermittelt (Fig. 1).

[11]) D. Brace, Physic. Rev. **18**, 70 (1904); A. Köhler, Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **38**, 29, 209 (1921); H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), 67f.; Weigert, loc. cit., S. 393; W. J. Schmidt, loc. cit. 1934, S. 535f.

[12]) Fr. Kohlrausch, Praktische Physik, 17. Auflage (Leipzig und Berlin 1935), 457; H. H. Pfeiffer, Veröff. Dtsch. Kolonial- u. Überseemus. **3**, 238, 239 (1942) und die dortige Literatur.

[13]) Ambronn und Frey, loc. cit. S. 153f.; Schmidt, loc. cit. 1934, S. 483, 550f.

[14]) W. J. Schmidt, Zool. Anz. **109**, 245 (1935); loc. cit. 1937, S. 325f.; Verh. 12. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft (Stuttgart 1938), 137, 141f.; Fr. Buchthal und G. G. Knappeis in H. Handovsky, Cellula **1**, 346, 372 (Den Haag 1939); vgl. auch W. Neurath, Z. Zellforschg. **27**, 437 (1937).

[15]) Schmidt, loc. cit., 1935, S. 248.

[16]) B. Romeis, Taschenbuch der mikroskopischen Technik, 12. Auflage (München und Berlin 1928), 78.

Tabelle I. Verdünnungsstufen der Thoulet'schen Flüssigkeit.

d	n_D	Γ
3,2	1,733	—19
3,1	1,715	—14
3,0	1,696	—11½
2,9	1,677	— 7
2,8	1,658	— 3
2,7	1,640	+ ½
2,6	1,621	+ 2
$2,5_5$	1,611	+ 3
2,5	1,602	+ 4
$2,4_5$	1,592	+ 4
2,4	1,583	+ 3½
2,3	1,565	+ 3
2,2	1,546	+ 2
2,1	1,527	— 2
2,0	1,509	— 5
1,9	1,491	— 9
1,8	1,473	—14½
1,7	1,455	—17
1,6	1,437	—22
1,5	1,419	—32

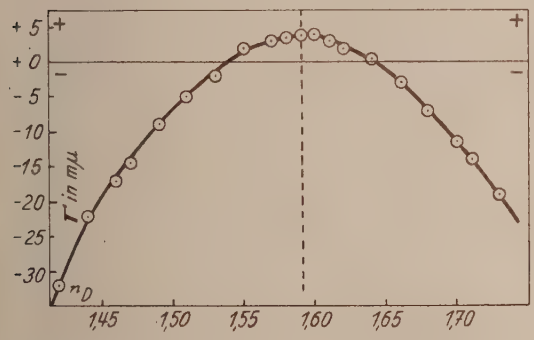

Fig. 1. Kurvenverlauf der Gesamtdoppelbrechung (Γ-Werte in mμ), welcher die den Bereich positiver (+) und negativer Doppelbrechung (—) trennende Abszisse zweimal schneidet, am Beispiel der fixierten Sehstäbchen der Retina von *Rana temporaria* bei Gebrauch in der Brechbarkeit abgestufter Verdünnungen der Thoulet'schen Flüssigkeit.

Man kann auch in der Weise vorgehen, daß 20 möglichst übereinstimmende Schnitte hergestellt, gleichzeitig nach ihrem Entparaffinieren mit je einer der Imbibitionsflüssigkeiten durchtränkt und dann sogleich auf den Gangunterschied vermessen werden, oder man kann schließlich zwischen diesen beiden Verfahren durch Verwendung einer kleineren Anzahl von Schnitten einen Mittelweg suchen. In allen solchen Fällen erhält man aber nicht mit gleicher Genauigkeit auf derselben Kurve gelegene Γ-Werte, was für die Zielsetzung der Versuche doch einen gewichtigen Nachteil bedeutet.

Wie nun die Fig. 1 zeigt, erhält man — zumal nach dem ersterwähnten Verfahren — eine symmetrisch ganz ohne irgendwelche Neigung zur y-Achse gelegene Kurve der Formdoppelbrechung der untersuchten Sehstäbchen.

Damit wird zuerst einmal (1) an dem untersuchten Beispiel eine gute Stütze für die Annahme Frey-Wyssling's beigebracht, nach der die Richtungsabweichung der Kurve von der y-Achse aus dem verschiedenen Polaritätscharakter der Gerüstsubstanzen und der Imbibitionsflüssigkeit resultiert, und die Erwartung einer gegen die y-Achse nicht geneigten Kurve bestätigt. Zugleich erhalten (2) die weiteren Folgerungen Frey-Wyssling's, nach denen die experimentelle Doppelbrechungskurve aus den von ihm dargelegten Gründen keine quantitative Auswertung auf Grund der Wiener'schen Theorie gestatten, eine weitere Stütze.

Drittens (3) erweist sich die benutzte Thoulet'sche Flüssigkeit trotz der nicht unerheblichen Schwierigkeiten bei ihrem Imbibieren wegen ihres weiten und bequem mit großer Genauigkeit abstufbaren Bereiches unterschiedlicher Refraktionskoeffizienten als wohl geeignet. Trotzdem macht die Langwierigkeit der Versuche (4) weiterhin erwünscht, nach geeigneten Flüssigkeiten oder Flüssigkeitspaaren von einerlei Polaritätscharakter, einem genügend hohen Temperaturkoeffizienten und dem passenden Lichtbrechungsverhalten zu suchen, damit unter Gebrauch eines Heiztisches bereits durch ein- oder zweimalige Imbibition der Objekte eine genügend große Zahl von Γ-Werten zur Konstruktion der Formdoppelbrechungskurve schnell und sicher ermittelt werden kann.

Ferner ist (5) in Bestätigung zu Befunden Schmidt's[17]) auf eine ziemlich hohe Lichtbrechung der fixierten Stäbchen der Froschretina zu schließen, wie sich aus dem tiefstgelegenen Punkte der Doppelbrechungskurve ergibt, die um n_D 1,59—1,60 eine Eigendoppelbrechung mit einem Γ-Werte von etwa 4 mμ erkennen läßt. Ebenso ist (6) bereits von Schmidt[18]) die Auswertung der Befunde der lamellaren Doppelbrechung[19]) zur Aufstellung eines leptonischen Bauplans vorgenommen worden, dem nichts hinzuzufügen bleibt.

Schließlich läßt sich (7) aus der relativ geringen Durchbiegung der Kurven die annähernde Übereinstimmung der relativen Volumen beider Phasen des Mischkörpers entnehmen[20]).

[17]) Schmidt, loc. cit. 1935, S. 249.
[18]) Schmidt, loc. cit. 1937, S. 326f.; loc. cit. 1938, S. 144f.
[19]) O. Wiener, Physik. Z. **5**, 352 (1904).
[20]) Vgl. W. J. Schmidt, Verh. Dtsch. Zool. Ges. **41**, 303, 356f. (1939).

Zusammenfassung.

An einem von W. J. Schmidt untersuchten Beispiel wird die Erklärung Frey-Wyssling's für die Neigung der experimentellen Formdoppelbrechungskurven mit einer in der Brechbarkeit bequem abstufbaren Imbibitionsflüssigkeit einheitlichen Polaritätscharakters nachgeprüft und so das Schwinden selbst einer geringen Neigung der Kurve bestätigt. Auf die daraus zu ziehenden Folgerungen der beiden Autoren wird hingewiesen und aus der Kurvenkrümmung auf annähernde Übereinstimmung der relativen Volumen beider Phasen des „Mischkörpers" geschlossen.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → AB starr.

IV. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.[1])

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 1. Mai 1942)

1. Teil.

Zur Systematik und Thermodynamik der Reaktionsart A starr + B starr → AB starr.

Übersicht.

A. Definitionen, Systematik, Schrifttum:

§ 1. Systematik und Abgrenzungen. — § 2. Geschichte und Schrifttum. — § 3. Verzeichnis der in bezug auf ihre Zwischenzustände untersuchten Stoffpaare. — § 4. Tabelle der charakteristischen Temperaturen von reinen Stoffen.

B. Zur Thermochemie und Thermodynamik:

§ 5. Die Thermochemie und Thermodynamik des Vorganges $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$. § 6. Die chemische und die thermische Affinität.

Die vorliegende Mitteilung bringt in mehreren Teilen einen zusammenfassenden Bericht über diejenigen Vorgänge, welche sich in das Reaktionsschema A starr + B starr → AB starr einordnen lassen. Beispiele für diese Vorgänge sind etwa $ZnO + Cr_2O_3 \rightarrow ZnCr_2O_4$ oder x Au starr + y Ag starr → Au_xAg_y (feste Lösung). Die Abfassung dieser Mitteilung war von den gleichen Gesichtspunkten geleitet, wie sie für die Mitteilung über Frittungsvorgänge in chemisch einheitlichen Pulvern[2]) Anwendung fanden. Auch in sachlicher Beziehung besteht zwischen diesen beiden Gebieten ein naher Zusammenhang, indem die bisher behandelten Frittungsvorgänge mit einer Komponente im nachfolgenden auf die weitgehend damit vergleichbaren Vorgänge unter Beteiligung von zwei Komponenten ausgedehnt werden.

§ 1. Systematik und Abgrenzungen.

In der von uns aufgestellten Systematik der chemischen Reaktionsarten [Hüttig (I)] ist der Vorgang A starr + B starr → AB starr als Reaktionsart 1 in der Sippe A der Klasse II anzusprechen. In der genannten Systematik ist eine Reaktionsart nur durch ihre Ausgangsstoffe und ihre Reaktionsprodukte, hingegen nicht durch die im Verlaufe der Reaktion durchschrittenen Zwischenzustände gekennzeichnet. Unterscheiden sich zwei oder mehrere zu der gleichen Reaktionsart gehörende Vorgänge durch verschieden charakterisierte Zwischenzustände, so werden sie als verschiedene Spielarten der gleichen Reaktionsart bezeichnet. Für die hier zu besprechende Reaktionsart haben wir in unserer Systematik die Merkmale und Beispiele für die folgenden Spielarten angeführt: Spielart a) die Vereinigung der beiden festen Ausgangsstoffe zu dem festen Reaktionsprodukt erfolgt ohne irgendwelche, selbst auch nur geringe Teile des Systems erfassende flüssige Zwischenbildungen. Die Spielart b) unterscheidet sich von der vorherigen nur dadurch, daß als Zwischenprodukte präparativ erfaßbare metastabile, stöchiometrisch definierte Verbindungen entstehen. Darüber hinaus registrieren wir eine Spielart c), welche mit einem vorübergehenden, teilweisen oder vollständigen Schmelzen während des Reaktionsablaufes verbunden ist; die Kinetik dieses Vorganges lehnt sich in wichtigen Teilen an die Erstarrungsvorgänge in binären Schmelzen an. Dort wo an dem Verlauf eine Gasphase in entscheidender Weise beteiligt ist, wird man unterscheiden müssen eine Spielart

[1]) I. „Historische Grundlagen", Kolloid-Z. **94**, 137 (1941). — II. „Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik", Kolloid-Z. **94**, 258 (1941). — III. „Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik", Kolloid-Z. **97**, 281 (1941); **98**, 6, 263 (1942).

[2]) G. F. Hüttig, III. (loc. cit.).

d), bei welcher die eine Komponente verdampft (sublimiert) und dieser Dampf von der anderen, weniger flüchtigen Komponente zwecks Verbindungsbildung eingefangen wird, und eine Spielart e), bei welcher zunächst Anteile beider Komponenten in den Dampfzustand übergehen, sich dort vereinigen, um sich dann als feste Verbindung niederzuschlagen. Auch in die Kinetik der Spielarten d) und e) gehen Elementarvorgänge ein, welche in komplikationsfreierem Ablauf einfacheren, meist gut studierten Reaktionsarten zukommen.

Die für die Reaktionsart A starr + B starr → AB starr typischen Elementarvorgänge finden sich überlagerungsfrei nur bei den oben mit a) und b) bezeichneten Spielarten. Daher sollen sich unsere nachfolgenden Betrachtungen auch nur auf diese beiden Spielarten beschränken.

Es sei ferner ausdrücklich betont, daß im nachfolgenden nur solche Vorgänge behandelt werden, deren Reaktionsziel eine einzige, homogene, feste Phase ist. Deshalb scheiden hier solche Vorgänge aus, bei denen die eine Komponente „im Überschuß" vorhanden ist, also mit einem gewissen Anteil in den Reaktionsprodukten — entsprechend der klassischen Denkweise — „unverändert" vorliegt; dies trifft beispielsweise nicht zu, wenn man von ZnO/Fe_2O_3-Gemischen ausgeht, deren Mischungsverhältnis ein anderes als $1\,ZnO:1\,Fe_2O_3$ ist; es liegt dann eine Reaktionsart der Sippe B der Klasse II vor. — Ähnliche Erwägungen führen dazu, auch solche Vorgänge hier auszuscheiden, bei denen sich die Wechselwirkung zweier fester Stoffe in einer Oberflächenadsorption der einen Komponente durch die andere beschränkt; dies trifft beispielsweise innerhalb eines Gemisches von BeO und Fe_2O_3 zu; es liegt dann eine Reaktionsart der Sippe C der Klasse II vor.

Zur Vermeidung unerwünschter Überlagerungserscheinungen ist es ferner notwendig, daß ähnlich wie bei den reinen Frittungsvorgängen [Hüttig (2), Abschn. 2] auch hier die gleichen Einschränkungen bezüglich des Zustandes der Ausgangskomponenten vereinbart werden: die Kristallite, aus welchen sich die der Reaktion zugeführten Pulvergemische zusammensetzen, sollen für sich, also im isolierten Zustand betrachtet, im thermodynamischen Gleichgewicht sein und sollen ferner im Verlaufe der Erhitzung keine Modifikationsumwandlungen erleiden. Auch die Einflüsse von Preßdrucken und von Verunreinigungen sollen so gering sein, daß sie das Gesamtgeschehen nicht in entscheidender Weise bestimmen.

Als Variable auch einer chemisch identischen Reaktion verbleiben dann immer noch: 1. Der Dispersitätsgrad der beiden Pulver, etwa definiert durch das Gewicht des Einzelkristalliten oder bei Pulvern ungleicher Teilchengröße durch die Funktion, nach welcher sich die Kristallite auf die verschiedenen Gewichte verteilen. 2. Die morphologische Kennzeichnung der Einzelkristallite, die kristallographische Charakteristik ihrer Oberfläche und allenfalls die Merkmale einer Sekundär-Struktur. 3. Der Grad und die Art der Vermischung [über die Kontrolle der Gleichartigkeit durch Röntgenbilder: vgl. Freytag, Hofmann und Endell (3)].

Für die Erkenntnis der Elementarvorgänge ist die Aufklärung desjenigen Sonderfalls von Belang, bei welchem zwei in kristallographisch definierter Weise sich berührende Einkristalle A und B in die Verbindung AB übergehen.

Schrifttum zu § 1.

1. 41. II. 2 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 258 (1941).
2. 1941 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 281 (1941).
3. 1941 H. Freytag, U. Hofmann und K. Endell, Glastechn. Ber. **19**, 185 (1941).

§ 2. Geschichte und Schrifttum.

Die Geschichte der Reaktionsart A starr + B starr → AB starr ist bereits in einem anderen Zusammenhang [Hüttig (30), S. 145f.; vgl. auch Hüttig (39), S. 287ff., und Schenck (29)] behandelt worden. Vor etwa 30 Jahren haben Hedvall [vgl. die Monographie Hedvall, (21)] und Tammann (5) mit voller Klarheit erkannt, daß die obige an sich schon lange bekannte Reaktionsart [Violle (2), Marsden (1), Roberts-Austen (3)] auch ohne irgendwelche vorübergehende Verflüssigung oder Vergasung selbst auch nur kleiner Teile des Systems vor sich gehen kann. Das war eine chemische Großtat. Das chemische Geschehen, das in dem älteren Vorstellungskreis auf gasförmige und flüssige Medien beschränkt war, wurde auch auf solche Vorgänge ausgedehnt, an denen überhaupt nur starre Körper beteiligt waren. Damit war für die gesamte materielle Welt die chemische Reaktionsmöglichkeit manifestiert. Die Chemie wurde um ein sehr umfangreiches, grundsätzlich neues und technisch sehr wichtiges Gebiet erweitert.

Das Studium dieser Vorgänge konnte zunächst ohne Berücksichtigung von Zwischenzuständen mit der Unterscheidung von nicht reagierten Ausgangsstoffen einerseits und den fertigen Reaktionsprodukten andererseits das Auslangen finden [Tammann (4), W. Jander (6), Fischbeck (10), Tubandt, Reinhold,

N. W. Taylor, R. F. Mehl]. Der Gesamtablauf der Reaktionsart A starr + B starr → AB starr setzt sich danach aus zwei aufeinanderfolgenden Teilvorgängen zusammen: 1. Die Diffusion eines oder beider Ausgangsstoffe durch das Gitter des bereits gebildeten Reaktionsproduktes hindurch zu dem Reaktionsort. Für sich betrachtet stellt dieser Teilvorgang einen Materietransport auf dem Wege der „Fremd"-Diffusion durch das Gitter des fertigen Reaktionsproduktes dar. Die großen Fortschritte, welche die Erkenntnisse über die Fremd-Diffusion in den letzten Jahren gemacht haben [Braune, Grube, Wagner, Schottky, Jost (19), Seith (25), Fischbeck, Tubandt, van Arkel, van Liempt, v. Hevesy u. a.; vgl. auch Dehlinger (20), 3. Kap.] kommen somit auch der Erkenntnis über den Verlauf dieser Reaktionsart zugute. 2. Die eigentliche chemische Vereinigung der Moleküle der beiden Ausgangsstoffe an dem Rande des jeweils bereits gebildeten Reaktionsproduktes und die gittermäßig geordnete Anlagerung der neu entstandenen Reaktionsprodukte. Da der letztere Teilvorgang (2) im allgemeinen der raschere ist, so ist für die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes der erste Teilvorgang (1) der maßgebende.

Eine solche Betrachtungsweise ist als Grundlage für die Beschreibung der Reaktionskinetik durchaus auslangend, wenn nicht auch noch anders geartete Vorgänge an dem Gesamtverlauf entscheidenden Anteil nehmen. Es sind dies die höheren Temperaturlagen, für welche eine solche Betrachtungsweise ausreicht. In den tieferen Temperaturlagen kann sich der Materie-Transport auf dem Wege über die Gitter-Diffusion derart verlangsamen, daß der hier an sich schon in geringem Ausmaße erfolgende Materie-Transport praktisch ausschließlich durch Oberflächen-Diffusion besorgt wird. Die Entdeckung dieser Diffusionsart, bei welcher sich die Moleküle einer Komponente über die starre Oberfläche einer anderen Komponente bewegen, ist Volmer zuzuschreiben [vgl. die zusammenfassende Darstellung (7); ferner Wicke und Kallenbach (40)]. Dies kann zu vielgestaltigen, thermodynamisch meist instabilen, jedoch durch eine lange Lebensdauer gekennzeichneten Gebilden („Zwischenzuständen") führen. Diese sind erstmalig von Hüttig, Radler und Kittel (8) beobachtet und von den Schulen W. Jander's [derzeit letzte Veröffentlichung W. Jander und Wenzel (31)] und G. F. Hüttig's [derzeit letzte Veröffentlichung Hüttig und Theimer (32)] an vielen Reaktionen untersucht worden. Im Jahre 1935 wurden gleichzeitig und unabhängig voneinander von W. Jander und Weitendorf (11) einerseits und Hüttig (12) andererseits modellmäßige Beschreibungen dieser Zwischenzustände und ihres Werdens und Vergehens gegeben, welche in den wesentlichen Zügen untereinander vollkommen übereinstimmen. Diese Theorien haben in der Folgezeit mancherlei Stütze erhalten, so auch in der letzten Zeit durch Thirsk und Whitemore (42), welche die Ausbreitung von Eisen(III)-oxyd auf den Oberflächen eines MgO-Kristalls und die filmartigen Reaktionsprodukte dieser Oberflächen-Diffusion einer eingehenden Untersuchung unterzogen haben.

Eine tiefgehende Befruchtung hat das Studium dieser Gebiete dadurch erfahren, daß es einerseits die in bestimmter Weise charakterisierten Zwischenzustände sind, von denen die erhöhte katalytische Wirksamkeit der namentlich auch in der Technik viel verwendeten „Misch-Katalysatoren" ausgeht, und daß andererseits die praktisch grundlegendsten Unterschiede zwischen der „Pulvermetallurgie" und der „Schmelzmetallurgie" darin liegen, daß die erstere sich nicht auf die Monotonie der thermodynamisch endgültigen Produkte zu beschränken braucht, sondern darüber hinaus die große Vielheit der von dem Ausgangsgemisch zu der unveränderlichen Legierung führenden Zwischenzustände herzustellen vermag. So stehen also die Reaktionen zwischen festen Stoffen, die Misch-Katalysatoren und die Pulvermetallurgie in ihren wichtigsten Teilen auf der gleichen wissenschaftlichen Grundlage.

Ein Überblick über die Entwicklung und das Schrifttum der Pulvermetallurgie wurde bereits in der III. Mitteilung dieser Abhandlungsreihe gegeben [Hüttig (39), S. 287ff.]. Inzwischen sind noch die folgenden zusammenfassenden Berichte erschienen: Dawihl (44), Hall (27), Paolini (38), Patch (33), Ritzau (41), Seelig (37), Unckel (45), Wretblad (28) und Wulff (36). In Vorbereitung befindet sich ferner ein Buch von Kieffer und Hotop sowie eine wesentlich erweiterte Neuauflage des Werkes von Skaupy.

Sowohl bei den Mischkatalysatoren als auch in der Pulvermetallurgie spielen die Gemenge zweier oder mehrerer fester Stoffe eine wichtige Rolle, welche (wie z. B. $BeO + Fe_2O_3$) unter den gegebenen Verhältnissen gar nicht zu einer Verbindungsbildung oder festen Lösung befähigt sind. Trotzdem werden sich auch bei solchen Gemengen gegenseitige Beeinflussungen der Mischungskomponenten einstellen, welche sich als die Aufeinanderfolge von Zwischenzuständen beschreiben lassen, wie sie auch als erste Geschehen

bei der Reaktionsart A starr + B starr → AB starr bekannt sind. Die Vorgänge kommen jedoch bereits an einem Punkt zum endgültigen und auch thermodynamisch bedingten Stillstand, wo man noch immer eher von dem Vorliegen eines Gemisches als einer chemischen oder physikalischen Verbindung sprechen muß [Wechselbeziehung zwischen dem „Katalysator" und seinem „Träger"; vgl. Hüttig (13), Abschnitt 7]. Es ist von uns geplant, diesen Vorgangs-Typus (Reaktionsart der Sippe C der Klasse II; vgl. § 1 der vorliegenden Abhandlung) in unserer nächsten Mitteilung zu behandeln.

Zusammenfassende Darstellungen über Reaktionen im festen Zustand sind in den letzten Jahren veröffentlicht worden von Budnikow und Bereshnoi (35), Desch (9), Eitel (14) in bezug auf die Silikat-Industrie, Fischbeck (10), Fricke (23), Hedvall (21, 16), Hüttig (18, 13), W. Jander (17, 24), Jost (19), Masing (15) in bezug auf Metalle, Montignie (34), Perrin und Roubault (22) in bezug auf die Geologie und C. Wagner (43). Chemische Reaktionen zwischen festen Stoffen waren ferner Gegenstand von zusammenfassenden Vorträgen und Aussprachen bei der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, München 1936 (vgl. Angew. Chem. **49**) und der Faraday Society, Bristol 1938 (vgl. Angew. Chem. **51**, 337, 1938).

Schrifttum zu § 2.

1. 1878 S. Marsden, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **10**, 712 (1878—1880).
2. 1882 J. Violle, C. R. Acad. Sci. **94**, 28 (1882).
3. 1900 W. C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. London **67**, 101 (1900).
4. 26. II. 1361 G. Tammann, Z. angew. Chem. **39**, 869 (1926).
5. 27. I. 2158 G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 101 (1927).
6. 30. II. 1492 W. Jander, Z. anorg. allg. Chem. **191**, 171 (1930).
7. 32. II. 991 M. Volmer, Trans. Faraday Soc. **28**, 359 (1932).
8. 32. II. 2306 G. F. Hüttig, H. Radler und H. Kittel, Z. Elektrochem. **38**, 442 (1932).
9. 34. II. 2802 C. H. Desch, The Chemistry of Solids, London: Oxford Univ. Pr. (1934).
10. 34. II. 2947 K. Fischbeck, Z. Elektrochem. **40**, 378 (1934).
11. 35. II. 2014 W. Jander und K. F. Weitendorf, Z. Elektrochem. **41**, 435 (1935).
12. 35. II. 2774 G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **41**, 527 (1935).
13. 37. I. 509 G. F. Hüttig, Sitzgber. Akad. Wiss. Wien. Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb, **145**, 648 (1936); Mh. f. Chem. **69**, 42 (1936).
14. 37. I. 1504 W. Eitel, Angew. Chem. **49**, 895 (1936).
15. 37. I. 2331 G. Masing, Angew. Chem. **49**, 907 (1936).
16. 37. I. 2922 J. A. Hedvall, Angew. Chem. **49**, 875 (1936).
17. 37. I. 2922 W. Jander, Angew. Chem. **49**, 879 (1936).
18. 37. I. 2923 G. F. Hüttig, Angew. Chem. **49**, 882 (1936).
19. 37. II. 1508 W. Jost, „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen" (Dresden und Leipzig 1937).
20. 1938 U. Dehlinger, „Chemische Physik der Metalle und Legierungen" (Leipzig 1938).
21. 38. I. 254 J. A. Hedvall, „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe" (Leipzig 1938).
22. 38. I. 1097 R. Perrin und M. Roubault, „Les reactions à l'état solide et la geologie". Alger: Impr. „La Typo-Litho" et Jules Carbonel reunies (1938).
23. 39. II. 2013 R. Fricke und W. Dürr, Z. Elektrochem. **45**, 254 (1939).
24. 39. II. 2202 W. Jander, Österr. Chem.-Ztg. **42**, 145 (1939).
25. 1939 W. Seith, „Diffusion in Metallen" (Berlin 1939).
26. 1939 J. A. Hedvall und G. Cohn, Kolloid-Z. **88**, 224 (1939).
27. 1940 H. E. Hall, Metal. Progr. **38**, 531 (1940).
28. 41. I. 1874 P. E. Wretblad, Tekn. Tidskr. **70**, 357 (1940).
29. 41. I. 2495 R. Schenck, Z. Elektrochem. **47**, 1 (1941).
30. 41. I. 2905 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 137 (1941).
31. 41. I. 3182 W. Jander und W. Wenzel, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 67 (1941).
32. 41. II. 154 G. F. Hüttig und H. Theimer, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 51 (1941).
33. 41. II. 804 E. S. Patch, Iron Age **146**, Nr. 25, 31 (1940).
34. 41. II. 1361 E. Montignie, Bull. Soc. chim. France, Mem. (5) **8**, 209 (1941).
35. 41. II. 2405 P. P. Budnikow u. A. S. Bereshnoi J. Chim. appl. **13**, 1277 (1940).
36. 41. II. 2491 J. Wulff, Metal. Progr. **38**, 665 720 (1940).
37. 41. II. 2491 R. P. Seelig, Metals and Alloys **12**, 744 (1940).
38. 41. II. 2994 A. Paolini, Corriere Ceramisti **22**, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 (1941).
39. 1941 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 281 (1941).
40. 1941 E. Wicke und R. Kallenbach, Kolloid-Z. **97**, 135 (1941).
41. 1941 G. Ritzau, Werkstattechnik **35**, 145 (1941).
42. 42. I. 314 H. R. Thirsk und E. J. Whitemore, Trans. Faraday Soc. **36**, 862 (1940).
43. 42. I. 449 C. Wagner, Z. Elektrochem. **47**, 696 (1941).
44. 42. I. 670 W. Dawihl, Stahl u. Eisen **61**, 909 (1941).
45. 42. I. 1422 H. Unckel, Tekn. Tidskr. **71**, Nr. 28, Bergvetenskap 53—59.

§ 3. Verzeichnis der Stoffpaare, für welche die im Verlaufe ihrer Vereinigung auftretenden Zwischenzustände untersucht wurden und die zugehörigen Schrifttums-Hinweise.

Im nachfolgenden sind diejenigen Stoffpaare zusammengestellt, für welche die im Verlaufe ihrer Vereinigung auftretenden Zwischenzustände beobachtet wurden. Man entnimmt diesem Verzeichnis, daß die reine Forschung sich bisher fast ausschließlich mit Oxyd-Paaren befaßt hat. In der Zusammenstellung ist das Oxyd des mit niedrigerer Wertigkeit auftretenden Elementes immer an erster Stelle gesetzt und im übrigen ist die alphabetische Reihenfolge gewahrt, so wie sie aus der chemischen Zeichengebung hervorgeht; einem jeden Stoffpaar sind die Schrifttumshinweise beigefügt. Die Zahl der berücksichtigten Stoffpaare und Literaturstellen ist eher zu weit als zu eng bemessen. Hier nicht aufgenommen sind diejenigen Untersuchungen, welche lediglich die Ausgangsstoffe und fertigen Reaktionsprodukte ohne irgendwelche Zwischenzustände beobachten, ferner umfangreiche Teile des Beobachtungsmaterials über Mischkatalysatoren, welche von den Zwischenzuständen zwar grundlegenden Gebrauch machen, für welche aber die Reaktionskinetik innerhalb der festen Phase ohne tiefergehendes Interesse ist; solche Ergebnisse werden an späteren Stellen nach Möglichkeit mit verwertet werden. Hingegen sind in dem Verzeichnis gelegentlich auch solche Stoffpaare mit aufgenommen, bei welchen die Oxyde erst in dem Gemisch (z. B. aus Karbonaten oder Oxydhydraten) entstanden oder der Vorgang in einer den Ablauf maßgeblich beeinflussenden Gasatmosphäre stattfand oder das Reaktionsziel gar nicht in einer Vereinigung der beiden Partner (wie z. B. bei BeO/Fe_2O_3) bestand.

Angesichts des bereits recht angeschwollenen und vielfach an verschiedenen Stellen verstreut liegenden Schrifttums entspricht die nachfolgende Zusammenstellung wohl einem Bedürfnis. Für unsere Zwecke stellt sie eine Notwendigkeit dar: Während es in bezug auf den Verlauf von Frittungsvorgängen von chemisch einheitlichen Stoffen noch möglich war, das wichtigste Beobachtungsmaterial gesammelt wiederzugeben (Kolloid-Z. **98**, 6, 1942), müßte ein gleiches Vorhaben in bezug auf den hier behandelten Reaktionstypus unweigerlich an der Fülle des Materials scheitern. Es ist hier nur möglich, die Phänomänologie an einigen besonders gut untersuchten Systemen darzulegen und aus diesen ein allgemeiner gültiges Bild über die Zwischenzustände, ihr Werden und Vergehen und die Gesetze dieser Vorgänge abzuleiten. Im übrigen wird an Stelle einer breiteren Wiedergabe des experimentellen Materials häufig der Hinweis auf das nachfolgende Schrifttumsverzeichnis treten müssen.

Al_2O_3/Cr_2O_3: Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32).

Al_2O_3/Fe_2O_3: Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32).

Al_2O_3/SiO_2: Jander und Petri (56).

BaO/Fe_2O_3: Kittel und Hüttig (17).

BaO_2/Fe_2O_3: Reinhold, Diskussion zu Hüttig (66).

BaO/MoO_3: Jander und Scheele (9).

BaO/WO_3: Jander und Scheele (9).

BeO/Cr_2O_3: Kittel (22), Hampel (34).

BeO/Fe_2O_3: Hüttig und Kittel (10); Hüttig, Zinker und Kittel (14); Hüttig, Sieber und Kittel (31); Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32); Kittel (41); Hüttig, Geisler, Hampel, Hnevkovsky, Jeitner, Kittel, Kostelitz, Owesny, Schmeiser, Schneider und Sedlatschek (61).

CaO/Al_2O_3: Jander (13); Jander und Petri (56).

$CaO/Al_2O_3/SiO_2$: Jander und Wuhrer (53); Jander und Petri (56).

CaO/Cr_2O_3: Hampel (34).

CaO/Fe_2O_3: Kittel und Hüttig (12); Hüttig, Zinker und Kittel (14); Kittel und Hüttig (17); Hüttig, Funke und Kittel (33); Hampel (34); Hedvall und Sandberg (60).

CaO/SiO_2: Maskill, Whiting und Turner (2); Jander und Hoffmann (7); Jander und Hoffmann (15); Taylor und Williams (30); Jander (43); Jagitsch (47); Jander und Wuhrer (51); Jander (55); Jander und Petri (56).

CdO/Cr_2O_3: Kittel (22).

CdO/Fe_2O_3: Kittel (20); Hüttig, Sieber und Kittel (31); Schröder (75).

CoO/MnO_2: Merck und Wedekind (1).

Cr_2O_3/Fe_2O_3: Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32); Starke (49).

Cr_2O_3/SiO_2: Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32).

Cr_2O_3/TiO_2: Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32).

CuO/Al_2O_3: Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32); Schenck und Kurzen (50).
Cu_2O/Cr_2O_3: Schenck und Keuth (70).
CuO/Cr_2O_3: Kostelitz (21), Kittel (22), Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32); Starke (49); Schenck und Kurzen (50).
CuO/Fe_2O_3: Kittel (20); Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32); Jagitsch und Maschin (39); Kittel (41); Starke (49); Schenck und Kurzen (50).
Cu_2O/Mn_2O_3: Schenck und Keuth (70).
CuO/Mn_2O_3: Schenck und Kurzen (50).
CuO/WO_3: Jander und Wenzel (72).
CuO/ZnO: Starke (49).
Fe_2O_3/SiO_2: Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32).
Fe_2O_3/TiO_2: Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32).
MgO/Al_2O_3: Hüttig, Zinker und Kittel (14); Büssem (24); Jander und Pfister (57).
MgO/Cr_2O_3: Kittel und Hüttig (12); Hüttig, Zinker und Kittel (14); Meyer und Hüttig (25).
MgO/Fe_2O_3: Kittel, Hüttig und Herrmann (8); Hüttig, Rosenkranz, Steiner und Kittel (11); Hüttig, Novák-Schreiber und Kittel (19); Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32); Hüttig und Zeidler (38); Kittel (41); Forestier und Vetter (68).
MgO/GeO_2: Jander und Stamm (5).
MgO/SiO_2: Jander und Stamm (5); Taylor und Williams (30); Jander und Wuhrer (35).
MgO/TiO_2: Jander und Bunde (58); Jander und Leuthner (59).
MgO/V_2O_5: Jander und Lorenz (76).
MgO/WO_3: Jander und Wenzel (72).
NiO/Al_2O_3: Jander und Grob (71).
NiO/Fe_2O_3: Forestier und Vetter (68).
PbO/Cr_2O_3: Kittel (22).
PbO/Fe_2O_3: Kittel (20).
PbO/SiO_2: Jagitsch (45).
SrO/Al_2O_3: Jander und Krieger (48).
SrO/Fe_2O_3: Kittel und Hüttig (17).
ZnO/Al_2O_3: Jander und Scheele (9); Jander und Bunde (46).
ZnO/Cr_2O_3: Hüttig, Radler und Kittel (3); Hüttig, Kittel und Radler (4); Jander und Scheele (9); Molstad und Dodge (18); Kostelitz (21); Frost, Ivannikov, Shapiro und Zolotov (23); Hampel (27); Jander und Weitendorf (29); Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32); Jander (36); Hüttig, Cassirer und Strotzer (37); Starke (49); Hüttig und Theimer (73); Theimer (78).
ZnO/Fe_2O_3: Kittel, Hüttig und Herrmann (6); Hüttig, Zinker und Kittel (14); Hüttig, Tschakert und Kittel (26); Kutzelnigg (28); Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (32); Hüttig, Ehrenberg und Kittel (40); Kittel (41); Hüttig (44); Starke (49); Fricke, Dürr und Gwinner (54); Hüttig, Geisler, Hampel, Hnevkovsky, Jeitner, Kittel, Kostelitz, Owesny, Schmeiser, Schneider und Sedlatschek (61); Fricke und Dürr (62); Jander und Herrmann (63); Hüttig (64); Hüttig (65); Hüttig (67); Schröder (77).
ZnO/SiO_2: Jander und Riehl (69).
ZnO/TiO_2: Cole und Nelson (52).
ZnO/WO_3: Jander und Wenzel (72).

Salze:

$KNO_3/Ba(NO_3)_2$: Strassmann (16).

Metalle:

Metall/Metall: Masing (42).

Cu/Sn: Hier erstmalig mitgeteilt.
Ni/Mo: Goto und Asada (74).

Org. Subst./org. Subst.: A. Brivec (Bergamo) Privatmitteilung.

Schrifttum zu § 3.

1. 30. II. 3237 F. Merck und E. Wedekind, Z. anorg. allg. Chem. **192**, 113 (1930).
2. 32. II. 1148 W. Maskil, G. H. Whiting und W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Technol. **16**, 61, 94 (1932).
3. 32. II. 2306 G. F. Hüttig, H. Radler und H. Kittel, 50. Mitteilung, Z. Elektrochem. **38**, 442 (1932).
4. 32. II. 2306 G. F. Hüttig, H. Kittel und H. Radler, Naturwiss. **20**, 639 (1932).
5. 32. II. 2922 W. Jander und W. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 289 (1932).

6. 33. I. 1891 H. Kittel, G. F. Hüttig und Z. Herrmann, 59. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 26 (1933).

7. 33. I. 1975 W. Jander und E. Hoffmann, Angew. Chem. **46**, 76 (1933).

8. 33. II. 657 H. Kittel, G. F. Hüttig und Z. Herrmann, 64. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 209 (1933).

9. 33. II. 2633 W. Jander und W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 55 (1933).

10. 34. I. 3431 G. F. Hüttig und H. Kittel 69. Mitteilung, Gazz. chim. ital. **63**, 833 (1933).

11. 34. I. 3432 G. F. Hüttig, E. Rosenkranz, B. Steiner und H. Kittel, 72. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 22 (1934).

12. 34. I. 3432 H. Kittel und G. F. Hüttig, 73. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 193 (1934).

13. 34. II. 391 W. Jander, Angew. Chem. **47**, 235 (1934).

14. 34. II. 897 G. F. Hüttig, D. Zinker und H. Kittel, 75. Mitteilung, Z. Elektrochem. **40**, 306 (1934).

15. 34. II. 1085 W. Jander und E. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 211 (1934)

16. 34. II. 3215 F. Strassmann, Z. physik. Chem., Abt. B **26**, 353 (1934).

17. 34. II. 3215 H. Kittel und G. F. Hüttig, 78. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 256 (1934).

18. 35. I. 2439 M. C. Molstad und B. P. Dodge, Ind. Engng. Chem. **27**, 134 (1935).

19. 35. I. 2486 G. F. Hüttig, W. Novák-Schreiber und H. Kittel, 80. Mitteilung, Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 83 (1934).

20. 35. I. 2487 H. Kittel, 82. Mitteilung. Z. anorg. allg. Chem. **221**, 49 (1934).

21. 35. I. 3094 O. Kostelitz, 83. Mitteilung, Kolloid-Beih. **41**, 58 (1934).

22. 35. I. 3094 H. Kittel, 84. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 1 (1935).

23. 35. I. 3246 A. W. Frost, P. Y. Ivannikov, M. J. Shapiro und N. N. Zolotov, Acta physicochimica URSS. **1**, 511 (1934).

24. 35. II. 1132 W. Büssem, Naturwiss. **23**, 469 (1935).

25. 35. II. 1651 Th. Meyer und G. F. Hüttig, 85. Mitteilung, Z. Elektrochem. **41**, 429 (1935).

26. 35. II. 1652 G. F. Hüttig, H. E. Tschakert und H. Kittel, 89. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 241 (1935).

27. 35. II. 1653 J. Hampel, 90. Mitteilung. Z. anorg. allg. Chem. **223**, 297 (1935).

28. 35. II. 1654 A. Kutzelnigg, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 251 (1935).

29. 35. II. 2014 W. Jander und K. F. Weitendorf, Z. Elektrochem. **41**, 435 (1935).

30. 35. II. 3352 N. W. Taylor und F. J. Williams, Bull. Geological Soc. Amer. **46**, 1121 (1935).

31. 36. I. 7 G. F. Hüttig, G. Sieber und H. Kittel, 87. Mitteilung, Acta Physicochimica URSS. **2**, 129 (1935).

32. 36. I. 708 G. F. Hüttig, Th. Meyer, H. Kittel und S. Cassirer, 92. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 225 (1935).

33. 36. I. 1789 G. F. Hüttig, I. Funke und H. Kittel, 81. Mitteilung, Amer. chem. Soc. **57**, 2470 (1935).

34. 36. I. 4246 J. Hampel, 98. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 132 (1936).

35. 36. I. 4865 W. Jander und J. Wuhrer, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 225 (1936).

36. 36. II. 574 W. Jander, Z. Ver. Dtsch. Ing. **80**, 506 (1936).

37. 36. II. 738 G. F. Hüttig, S. Cassirer und E. Strotzer, 95. Mitteilung, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936).

38. 36. II. 1294 G. F. Hüttig und E. Zeidler, 99. Mitteilung, Kolloid-Z. **75**, 170 (1936).

39. 36. II. 2666 R. Jagitsch und A. Maschin, Mh. Chem. **68**, 101 (1936).

40. 36. II. 3510 G. F. Hüttig, M. Ehrenberg und H. Kittel, 96. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **228**, 112 (1936).

41. 37. I. 1879 H. Kittel, Z. physik. Chem., Abt. A **178**, 81 (1936).

42. 37. I. 2331 G. Masing, Angew. Chem. **49**, 907 (1936).

43. 37. I. 2922 W. Jander, Angew. Chem. **49**, 879 (1936).

44. 37. I. 2923 G. F. Hüttig, 101. Mitteilung, Angew. Chem. **49**, 882 (1936).

45. 37. I. 3283 R. Jagitsch, Z. physik. Chem., Abt. B **33**, 196 (1936).

46. 37. I. 4596 W. Jander und K. Bunde, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 345 (1937).

47. 38. I. 813 R. Jagitsch, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 339 (1937).

48. 38. I. 2487 W. Jander und A. Krieger, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 89 (1937).

49. 38. I. 2673 K. Starke, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 81 (1937).

50. 38. I. 2673 R. Schenck und F. Kurzen, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 97 (1937).

51. 38. I. 3315 W. Jander und J. Wuhrer, Zement **27**, 73, 86 (1938).

52. 38. II. 673 S. S. Cole und W. K. Nelson, J. physic. Chem. **42**, 245 (1938).

53. 38. II. 2405 W. Jander und J. Wuhrer, Zement **27**, 377 (1938).

54. 38. II. 3202 R. Fricke, W. Dürr und E. Gwinner, Naturwiss. **26**, 500 (1938).

55. 38. II. 4170 W. Jander, Angew. Chem. **51**, 696 (1938).

56. 38. II. 4170 W. Jander und J. Petri, Z. Elektrochem. **44**, 747 (1938).

57. 38. II. 4170 W. Jander und H. Pfister, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 95 (1938).

58. 39. I. 1329 W. Jander und K. Bunde, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 418 (1938).

59. 39. I. 4149 W. Jander und G. Leuthner, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 57 (1939).

60. 39. I. 4150 J. A. Hedvall und S. O. Sandberg, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 15 (1938).

61. 39. I. 4562 G. F. Hüttig, R. Geisler, J. Hampel, O. Hnevkovsky, F. Jeitner, H. Kittel, O. Kostelitz, F. Owesny, H. Schmeiser, O. Schneider und W. Sedlatschek, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938).
62. 39. II. 2013 R. Fricke und W. Dürr, Z. Elektrochem. **45**, 254 (1939).
63. 39. II. 2202 W. Jander und H. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 225 (1939).
64. 39. II. 3525 G. F. Hüttig, 111. Mitteilung, Vortrag auf dem 10. Internationalen Kongreß für Chemie **2**, 678 (Rom 1938).
65. 39. II. 3526 G. F. Hüttig, 113. Mitteilung, Z. Elektrochem. **44**, 571 (1938).
66. 39. II. 3526 Reinhold, Diskussion zum Vortrag Hüttig, Z. Elektrochem. **44**, 571 (1938).
67. 39. II. 3527 G. F. Hüttig, J. chim. Phys. **36**, 84 (1939).
68. 40. I. 841 H. Forestier und M. Vetter, C. R. Acad. Sci. **209**, 164 (1939).
69. 40. I. 3183 W. Jander und H. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 81 (1941).
70. 40. II. 2714 R. Schenck und H. Keuth, Z. Elektrochem. **46**, 309 (1940).
71. 41. I. 2627 W. Jander und K. Grob, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 67 (1940).
72. 41. I. 3182 W. Jander und W. Wenzel, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 67 (1941).
73. 41. II. 154 G. F. Hüttig und H. Theimer, 120. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 51 (1941).
74. 41. II. 2412 M. Goto und H. Asada, Japan Nickel Rev. **8**, 168 (1940).
75. 1941 W. Schröder, Z. Elektrochem. **46**, 680 (1940); **47**, 196 (1941).
76. 42. I. 1093 W. Jander und G. Lorenz, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 105 (1941).
77. 1942 W. Schröder, Z. Elektrochem. **48**, 241 (1942).
78. 1942 H. Theimer, hier erstmalig mitgeteilt.

§ 4. Tabelle der charakteristischen Temperaturen von reinen Stoffen, deren Verhalten innerhalb von Mischungen untersucht wurde.

Ein wichtiger, die Reaktionsgeschwindigkeit fester Stoffe bestimmender Faktor ist die Beweglichkeit der Gitterbestandteile bzw. der damit eng zusammenhängende Auflockerungsgrad des Gitters. Tammann (1) hat gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit welcher zwei feste Stoffe miteinander reagieren, erst bei solchen Temperaturen einen merklichen Wert erreicht, bei denen mindestens bei einer der beiden Komponenten die Gitter-Selbstdiffusion ein merkliches Ausmaß erreicht. Hedvall (2) konnte nachweisen, daß auch der im Verlaufe einer Modifikationsumwandlung notwendigerweise vorhandene, gesteigerte Molekültransport gleichfalls eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit (des „Reaktionsvermögens") mit anderen Stoffen verursacht. Wir haben in unserem letzten Bericht der vorliegenden Mitteilungsreihe [Hüttig (3), Abschnitt 32] innerhalb der gesamten Selbstdiffusion eines festen Körpers unterschieden zwischen der bereits bei tieferen Temperaturen merklich werdenden Oberflächen-Selbstdiffusion und der erst bei höheren Temperaturen in Erscheinung tretenden Gitterselbstdiffusion. Es muß erwartet werden, daß auch die Genesis der bei Reaktionen zwischen festen Stoffen auftretenden Zwischenzuständen in entscheidender Weise von diesen Erscheinungen und ihren Gesetzmäßigkeiten bestimmt wird.

Wir haben innerhalb der uns hier vor allem interessierenden Stoffklassen die Veränderungen, welche ein chemisch einheitliches Pulver im Verlaufe einer allmählich gesteigerten Temperatur erleidet, in die folgenden Perioden eingeteilt: Periode a) unterhalb $\alpha = 0{,}23$, wobei α stets die in Bruchteilen der Schmelztemperatur (abs) ausgedrückte Temperatur bedeutet: mit der Temperatur zunehmender Abdeckungseffekt als Folge von Adhäsionskräften — Periode b) von $\alpha = 0{,}23$ bis 0,36: Aktivierung infolge der Molekül-Umgruppierungen in der Oberfläche, die durch die hier in merklichem Ausmaße einsetzende Oberflächendiffusion verursacht wird — Periode c) von $\alpha = 0{,}33$ bis 0,45: Desaktivierung infolge Beendigung der Molekülumgruppierung in der Oberfläche und die dadurch bedingte Stabilisierung der Oberfläche — Periode d) von $\alpha = 0{,}37$ bis 0,53: Aktivierungen infolge der Molekül-Umgruppierungen im Kristall-Inneren, die durch die hier im merklichen Ausmaße einsetzende Gitterdiffusion verursacht werden — Periode e) von $\alpha = 0{,}48$ bis 0,8 und höher: Desaktivierung infolge Gitterdiffusion, Verkleinerung der Oberfläche infolge Sammelkristallisation — Periode f) oberhalb $\alpha = 0{,}8$ allenfalls neuerliche Aktivierungen als Vorbereitung des Schmelzvorganges. Die obigen zahlenmäßigen Abgrenzungen der Perioden sind unter der Voraussetzung gemacht, daß die Partikelchen (Kristallite) des Pulvers einzeln für sich betrachtet keinerlei Aktivierung aufweisen.

In der Tabelle I sind für diejenigen Stoffe (erste Kolonne), deren pulverförmige Mischungen uns im nachfolgenden beschäftigen werden, in der letzten Kolonne — soweit sie feststellbar waren — die Schmelztemperaturen eingetragen. In den dazwischen liegenden Kolonnen sind die Temperaturen vermerkt, bei welcher der betreffende Stoff sich in dem Wärmezustand $\alpha = 0{,}23$ bzw. 0,35,

Tabelle I. Die charakteristischen Temperaturen (Celsius) für einige feste Stoffe.

Stoff	t^0 C für $\alpha =$ 0,23	0,35	0,41	0,50	0,80	1,00 (Schmelzpkt.)
Oxyde:						
V_2O_5	— 59	56	113	190	480	658
MoO_3	— 27	101	165	261	581	795
PbO	— 8	130	199	303	649	879
CuO	54	224	310	438	864	1148
WO_3	129	338	443	600	1124	1473
Fe_3O_4	146	365	474	639	1185	1550
TiO_2	149	369	479	644	1193	1560
Fe_2O_3	149	369	479	645	1195	1562
SiO_2*)	184	422	541	720	1316	1713
BaO	232	496	627	825	1484	1923
CoO	235	500	632	831	1493	1935
NiO	247	519	655	859	1537	1990
Cr_2O_3	247	519	655	859	1537	1990
ZnO	250	523	659	864	1545	2000
Al_2O_3	261	540	679	889	1585	2050
BeO	344	666	827	1069	1873	2410
SrO	349	673	835	1078	1889	2430
MgO	434	803	987	1264	2185	2800
CaO	480	873	1069	1364	2345	3000
Doppel-Oxyde (Salze):						
$Ba(NO_3)_2$	—160	—101	— 72	— 28	119	(217)
KNO_3*)	—132	— 59	— 22	33	217	339
NaCl	— 26	104	168	265	588	803
$K_2O \cdot SiO_2$	14	164	239	352	726	976
$Na_2O \cdot SiO_2$	40	203	285	408	816	1088
$CaO \cdot Fe_2O_3$	70	250	339	474	921	(1220)
$ZnO \cdot SiO_2$	121	326	429	583	1096	1438
$2\,CaO \cdot Fe_2O_3$	123	330	433	589	1105	1450
$2\,ZnO \cdot SiO_2$	135	348	454	614	1145	1500
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	145	363	472	636	1181	(1545)
$CaO \cdot SiO_2$*)	149	369	479	644	1193	1560
$MgO \cdot SiO_2$*)	149	369	479	644	1193	1560
$CaO \cdot Al_2O_3$	158	383	495	664	1225	1600
$MgO \cdot Fe_2O_3$	192	435	556	739	1345	1750
$3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	206	456	581	769	1393	(1810)
$2\,MgO \cdot SiO_2$	230	491	622	819	1473	1910
$ZnO \cdot Al_2O_3$	238	505	638	842	1505	1950
$2\,CaO \cdot SiO_2$*)	287	579	725	944	1673	2160
Metalle:						
Sn	—157	— 96	— 66	— 20	131	232
Pb	—135	— 63	— 27	27	207	327
Al	— 59	53	109	193	473	659
Ag	11	159	233	344	714	961
Au	35	195	275	396	797	1064
Cu	39	202	283	405	811	1083
Ni	124	331	434	590	1107	1452
Fe*)	142	358	466	629	1169	1530
Mo	456	836	1026	1311	2261	2895
W	629	1100	1335	1689	2865	3650

*) Es erleiden Modifikationsumwandlungen:

SiO_2	bei 575° ($\alpha = 0{,}43$);	870° ($\alpha = 0{,}58$);	1470° ($\alpha = 0{,}88$).	
KNO_3	bei 113° ($\alpha = 0{,}63$);	123° ($\alpha = 0{,}65$);	128° ($\alpha = 0{,}66$);	195° ($\alpha = 0{,}76$).
$CaO \cdot SiO_2$	bei 1150° ($\alpha = 0{,}78$).			
$MgO \cdot SiO_2$	bei 970° ($\alpha = 0{,}68$);	1300° ($\alpha = 0{,}86$).		
$2\,CaO \cdot SiO_2$	bei 675° ($\alpha = 0{,}39$);	1420° ($\alpha = 0{,}70$).		
Fe	bei 768° ($\alpha = 0{,}58$);	906° ($\alpha = 0{,}65$);	1401° ($\alpha = 0{,}93$).	

0,41, 0,50 und 0,80 befindet. Am Fuße der Tabelle sind die uns hier gleichfalls interessierenden (vgl. oben) Temperaturen bzw. Wärmezustände der Modifikations-Umwandlungspunkte angegeben. Sämtliche Temperaturangaben der Tabelle sind in Graden Celsius ausgedrückt.

Die an der Spitze der Kolonnen aufgenommenen α-Werte stellen die Begrenzungspunkte der obigen Periodeneinteilung dar. Dort wo eine Überschneidung besteht, ist das Mittel des sich überschneidenden Gebietes als α-Wert aufgenommen.

Bei einer allmählich ansteigenden Temperatur sind für die chemisch-einheitlichen lediglich infolge ihres Dispersitätsgrades aktivierten Pulver der in der Tabelle aufgenommenen Stoffklassen die Übergänge von $\alpha = 0{,}23$ bis 0,35 sowie von $\alpha = 0{,}41$ bis 0,50 und vielleicht dicht unterhalb $\alpha = 1{,}00$ (Schmelzpunkt) mit einer steigenden, alle anderen Übergänge mit fallender Reaktivität verbunden.

Schrifttum zu § 4.

1. 26. II. 1361 G. Tammann, Z. angew. Chem. **39**, 869 (1926).
2. 38. I. 254 J. A. Hedvall, „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe" (Leipzig 1938).
3. 1942 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **98**, 263 (1942).

§ 5. Thermochemie und Thermodynamik des Vorganges $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$.

Ein Vorgang, welcher der Reaktionsart A starr + B starr → AB starr angehört, kann erst dann als thermochemisch und thermodynamisch vollkommen klargestellt gelten, wenn die Wärmetönungen ΔU und die Affinitäten ΔF für alle Temperaturen von dem absoluten Temperatur-Nullpunkt bis zu jenen Temperaturen, bei welchen (z. B. infolge Schmelzens eines Reaktionsteilnehmers) ein Übergang in eine andere Reaktionsart stattfindet, zuverlässig angegeben werden können. Dem Chemiker ist hierbei vor allem diejenige Temperatur wichtig, bei welcher $\Delta F = 0$ ist; unterhalb dieser Temperatur geht der Vorgang in der einen Richtung (z. B. der der Addition), oberhalb dieser Temperatur in der entgegengesetzten Richtung (z. B. der des Zerfalles) vor sich. Da gerade derartige Angaben, namentlich bei Gemischen, wo nur ein einziges Reaktionsprodukt in Betracht kommt, vielfach in bequemerer Weise durch direkte Beobachtungen (z. B. durch thermische Analyse) festgestellt werden können, entbehrt die umfassende thermodynamische Grundlegung in solchen Fällen des Anreizes für den Chemiker.

In der Tat haben wir auch hier, ähnlich wie bei den Frittungsvorgängen [Hüttig (15), § 7] in dem Schrifttum kaum thermodynamisch ausreichend bearbeitete Beispiele für die vorliegende Reaktionsart gefunden; selbstverständlich beinhaltet eine solche Sachlage einen Verzicht auf eine tiefer gehende Systematik dieses Gebietes in der speziellen Chemie.

W. Biltz (11) gibt eine Zusammenstellung der Bildungswärmen für eine Anzahl metallischer Verbindungen und C. Wagner [(12), Tabellen 3, 5 und 10] gibt in Tabellen die bisherigen Ergebnisse über die mit kalorimetrischen Messungen ermittelten Bildungswärmen und die integralen molaren Bildungsarbeiten für die Bildung fester Legierungen an. W. Eitel [(14), S. 276ff.] gibt den Verlauf der ΔU und ΔF-Kurven für einige silikatchemische Vorgänge, ohne daß jedoch ein Beispiel für die uns hier interessierende Reaktionsart vorhanden wäre. In grober Näherung läßt sich für den Vorgang Pb (starr) + 2 J (starr) → PbJ_2 (starr) der Verlauf der ΔU- und ΔF-Kurven aus elektromotorischen Kräften feststellen [vgl. Pollitzer (3), S. 145]. Grundsätzlich interessant ist der von Pollitzer [(3), S. 139ff.] berechnete Verlauf der ΔU- und ΔF-Kurven für die Vorgänge $CuSO_4$ (starr) + H_2O (starr) → $CuSO_4 \cdot H_2O$ (starr), ferner $K_4Fe(CN)_6$ (starr) + 3 H_2O (starr) → $K_3Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ (starr) und schließlich $H_2C_2O_4$ (starr) + 2 H_2O (starr) → $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ (starr). Da diese Beispiele drei thermodynamisch verschiedene Typen darstellen, geben wir in der Fig. 1 die Ergebnisse wieder.

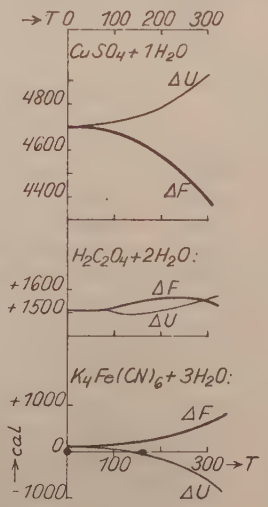

Fig. 1

Dank der Bestimmungen der spezifischen Wärmen, welche W. A. Roth und seine Mitarbeiter an dem Kalziumoxyd, Siliziumdioxyd und Kalziummetasilikat (Wollastonit) in sorgfältigster Weise vorgenommen haben, und der gleichfalls von ihnen bestimmten Wärmetönung des Vorganges $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$ ist es für diese Reaktion möglich, den vollständigen Verlauf der ΔU- und ΔF-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur anzugeben. Die von uns vorwiegend auf dieser Grundlage ermittelten Rechenwerte sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Thermische, thermochemische und thermodynamische Werte für den Vorgang $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
T	CaO		SiO_2		$CaSiO_3$		$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$	
	C_p	W_{CaO}	C_p	W_{SiO_2}	C_p	W_{CaSiO_3}	ΔU	ΔF
0		0		0		0	19 252	19 252
50	0,72	36	0,92	46	1,55	78	19 256	19 248
100	2,70	171	3,17	205	5,20	338	19 290	19 252
150	4,95	419	5,42	476	8,98	787	19 360	19 175
200	7,15	775	7,65	857	12,85	1 429	19 455	19 099
250	8,85	1 218	9,45	1 330	16,25	2 242	19 558	19 000
300	9,93	1 714	10,56	1 858	18,75	3 179	19 645	18 884
(323)	10,32	1 951	11,10	2 113	20,75	3 656	19 660	
350		2 230		2 413		4 217	19 678	18 762
400	10,57	2 759	11,52	2 989	21,25	5 279	19 721	18 633
450	10,77	3 297	11,92	3 585	21,75	6 367	19 767	18 498
500	10,97	3 846	12,32	4 200	22,22	7 478	19 820	18 358
550	11,22	4 407	12,72	4 836	22,82	8 619	19 876	18 212
600	11,42	4 978	13,12	5 492	23,28	9 783	19 936	18 060
650	11,63	5 559	13,52	6 168	23,75	10 970	20 009	17 902
700	11,83	6 151	13,76	6 856	24,20	12 180	20 079	17 739
750	11,97	6 749	13,95	7 554	24,68	13 414	20 141	17 572
800	12,11	7 355	14,00	8 254	25,15	14 672	20 189	17 402
	12,27		14,03		25,48			
(848)		7 944	(∞)	{ 8 927		15 895	{ 20 228	
				{ 9 395			{ 20 696	
850		7 968		9 424		15 946	20 698	17 202
900	12,44	8 590	14,90	10 169	25,79	17 235	20 776	16 995
950	12,52	9 216	14,94	10 916	26,13	18 542	20 842	16 786
1000	12,62	9 847	15,15	11 673	26,52	19 868	20 904	16 573
1050	12,73	10 484	15,22	12 434	26,75	21 205	20 965	16 357
1100	12,80	11 124	15,25	13 197	26,98	22 554	21 019	16 139
	12,80		15,40		27,18			
(1143)		11 674	(∞)	{ 13 859		23 723	{ 21 062	
				{ 13 859+x			{ 21 062+x	
1150		11 764	15,52		27,10	23 913		
1200						25 268		

In der Kolonne 1 sind die Temperaturen (= T) in absoluter Zählung angegeben. Die Kolonnen 2 und 3 bringen Angaben über das Kalziumoxyd, die Kolonnen 4 und 5 über das Siliziumdioxyd, die Kolonnen 6 und 7 über das Kalziummetasilikat ($CaSiO_3$), wohingegen die Kolonnen 8 und 9 Angaben zu der Reaktion $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$ machen. Die Kolonnen 2, 4 und 6 geben die Molwärmen = C_p (= spez. Wärme multipliziert mit Molekulargewicht) an. Die Werte für C_p sind jeweils zwischen die beiden Temperaturen gesetzt, in deren Intervall sie als mittlere Molwärme gelten; hierbei haben die in Klammern gesetzten Temperaturangaben unberücksichtigt zu bleiben. In der Kolonne 4 beziehen sich die Werte von $T = 0$ bis 848 auf t-Quarz, die oberhalb dieser Temperatur liegenden Werte auf h-Quarz[3]). Die Kolonnen 3, 5 und 7 geben diejenigen Wärmemengen (= W cal) an, welche notwendig sind, um 1 Mol des betreffenden Stoffes von dem absoluten Temperatur-Nullpunkt auf die Temperatur = T zu erwärmen.

[3]) Die übliche Bezeichnungsweise α-Quarz für die bei tieferen Temperaturen und β-Quarz für die bei höheren Temperaturen beständige Quarzmodifikation wird von Eitel [(14), z. B. S. 332] und amerikanischen Autoren in gerade umgekehrter Weise benützt, so daß wir es vorziehen, die bei tieferen Temperaturen stabile Quarzart mit t-Quarz und die bei höheren Temperaturen stabile mit h-Quarz zu bezeichnen.

In der Kolonne 5 sind bei $T = 848$ für W_{SiO_2} zwei Werte eingetragen, deren Differenz der Wärmetönung der bei dieser Temperatur reversibel stattfindenden Umwandlung t-Quarz → h-Quarz entspricht. Eine zweite thermodynamisch reversible Modifikationsumwandlung, nämlich die von h-Quarz in α-Tridymit findet bei $T = 1143$ statt; die Umwandlungswärme $= x$ dieses Vorganges ist bis jetzt nicht bestimmt worden. In der Kolonne 8 sind die Wärmetönungen $= \Delta U$ cal bei der Bildung des Kalziummetasilikates aus Kalziumoxyd und Siliziumdioxyd aufgenommen; für $T = 848$ gilt der niedere Wert ($\Delta U = 20228$ cal), wenn die Reaktion von dem t-Quarz, und der höhere Wert ($\Delta U = 20696$ cal), wenn sie von dem h-Quarz ausgeht. In der Kolonne 9 ist die maximale Arbeitsfähigkeit (= Affinität $= \Delta F$ cal) der gleichen Reaktion angegeben; hier gilt für $T = 848$ nur der eine durch Interpolation in der Tabelle mit $\Delta F = 17210$ cal festgelegte Wert; diese Eindeutigkeit des Affinitätswertes in dem Umwandlungspunkt ist dadurch bedingt, daß bei dieser Temperatur die Umwandlungs-Affinität der beiden Modifikationen ineinander gleich Null ist. Das Analoge gilt natürlich auch für die bei $T = 1143$ stattfindende Umwandlung.

Die Tabelle II gründet sich auf die folgenden experimentellen Ergebnisse und Auswertungen: Die für das Kalziumoxyd angegebenen Molwärmen (= C_p; Kolonne 2) entsprechen in dem Gebiete von etwa $T = 1150$ bis 700 den Messungsergebnissen von Roth und Bertram [(9), S. 304]; unterhalb $T = 700$ nähern sie sich den mit den Roth'schen Werten in befriedigendem Einklang stehenden Ergebnissen von Magnus (1), um mit diesen etwa in dem Gebiete $T = 400$ vollständig zusammenzufallen. Diejenigen Tabellenwerte, welche den tieferen, bis nahe an den absoluten Temperatur-Nullpunkt reichenden Temperaturgebieten zukommen, genügen den Messungen von Koref (2) und denjenigen von Nernst und Schwers (4). Die bei noch tieferen Temperaturen liegenden Werte sind nach der Nernst-Lindemann'schen Gleichung mit $\beta\nu = 325$ berechnet. Den für das Siliziumdioxyd angegebenen Molwärmen (= C_p; Kolonne 4) liegen von etwa $T = 380$ bis zu den höchsten in der Tabelle aufgenommenen Temperaturen die Meßergebnisse von Roth und Bertram [(9), S. 303] zugrunde; diese Messungen beziehen sich auf die jeweils stabilste Modifikation, also unterhalb $T = 848$ auf t-Quarz und oberhalb dieser Temperatur auf h-Quarz[4]). In Ermangelung von Messungen in den niedrigen Temperaturgebieten wurden diese Werte unter der auch sonst bewährten, näherungsweise gültigen Annahme [vgl. z. B. Nernst (6), S. 787], daß die Differenz der spezifischen Wärmen zweier chemisch ähnlicher Stoffe proportional der absoluten Temperatur ansteigt, berechnet. Als Bezugswerte dienten hierbei die in der Kolonne 2 für das Kalziumoxyd angegebenen Zahlen. Die von Roth und Chall (8) für das Temperatur-Intervall $T = 285$ bis 323 beobachteten Werte liegen gegenüber den so berechneten nur ganz wenig höher. — Den für das Kalziummetasilikat angegebenen Molwärmen (= C_p, Kolonne 6) liegen von etwa $T = 320$ aufwärts die Meßergebnisse von Roth und Bertram [(9), S. 304] zugrunde. Die in der Tabelle für die tieferen Temperaturen angegebenen Werte sind in der gleichen Weise, wie dies eben für Siliziumdioxyd beschrieben wurde, errechnet. Eine nach Fertigstellung der Tabelle uns bekanntgewordene Arbeit von Southard (13), welche sich auch mit Messungen der spezifischen Wärmen des $CaSiO_3$ befaßt, gab keinen Anlaß zu einer Änderung.

Aus den Molwärmen (= C_p) ist für die Stoffe CaO bzw. SiO_2 bzw. $CaSiO_3$ der Wärmeinhalt $= W$ nach der Beziehung

$$W\,(\text{cal}) = \int_0^T C_p\, dT$$

gerechnet, und die Ergebnisse sind in den Kolonnen 3 bzw. 5 bzw. 7 in der Tabelle aufgenommen. In den einzelnen Gliedern ($C_p\, dT$) sind für C_p die in den Kolonnen 2 bzw. 4 bzw. 6 für ein Temperaturintervall von 50° gültigen mittleren Molwärmen (= C_p) eingesetzt, und auch der Wert dT ist meist 50 gewählt worden. Die Summation aller dieser Glieder bis zu der Temperatur T gibt den in der Tabelle II für die Temperatur T mitgeteilten Wärmeinhalt W (cal). Bei der für das SiO_2 durchgeführten Summation war zu berücksichtigen, daß bei $T = 848$ infolge der Modifikationsumwandlung eine zusätzliche Wärmeaufnahme von 468 cal stattfindet. Diese Zahl folgt aus einer Angabe von White (5), der zufolge die Umwandlungswärme gering ist und nur etwa 7,8 cal/g beträgt; wahrscheinlich ist auch diese Zahl noch etwas zu hoch [vgl. Gibson (7), der sich eine Umwandlungswärme von nur 3,1 cal/g errechnet). Für das $CaSiO_3$ haben wir [Hüttig und Rosenkranz (10), Tabelle IIa] auf der experimentellen Grundlage, die vor der Veröffentlichung der Ergebnisse von Roth und Bertram (9) vorlag, die Wärmeinhalte $= W_{CaSiO_3}$ angegeben; die dort mitgeteilten Werte liegen etwas höher als die in der Tabelle II aufgenommenen

[4]) Vgl. auch Mosesmann und Pitzer (16).

und können einschließlich der daraus abgeleiteten Rechenwerte als überholt angesehen werden.

Die Grundlage für die in der Kolonne 8 angegebenen Wärmetönungen ΔU stellt der von Roth und Chall (8) bei $T = 323$ gemessene Wert $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + 19660$ cal dar[5]). Daraus ergibt sich nach dem Kirchhoff'schen Gesetz für $T = 0$

$$\Delta U_0 = \Delta F_0 = \Delta U_{323} + (W_{CaSiO_3} - W_{CaO} - W_{SiO_2})_{323}$$
$$= 19660 + 3656 - 1951 - 2113 = 19252 \text{ cal.}$$

Aus dem so ermittelten Wert ΔU_0 und den W-Werten (Kolonnen 3, 5 und 7) errechnen sich mit Hilfe derselben Gleichung die für die übrigen Temperaturen in der Kolonne 8 angegebenen Werte für ΔU_T[6]). Die in der Kolonne 9 aufgenommenen Werte für die Affinitäten (= ΔF) wurden unter Zuhilfenahme des auf kondensierte Systeme angewendeten Nernst'schen Wärmesatzes auf Grund der folgenden Gleichung berechnet:

$$\Delta F = -T\int_0^T \frac{\Delta U}{T^2}\,dT = \Delta U_0 - T\int_0^T \frac{\Sigma W}{T^2}\,dT,$$

wobei $\Sigma W = (W_{CaO} + W_{SiO_2} - W_{CaSiO_3})_T$ ist. Dies wurde so ausgeführt, daß die Temperaturachse in Abschnitte von je 50° (= dT) geteilt wurde, für den rechten Begrenzungspunkt jedesmal der für denselben zugehörigen Wert ($\Sigma W/T^2$) gebildet und dann mit dT multipliziert wurde. Sämtliche so erhaltenen Einzelwerte wurden bis zu einem Werte T summiert, das Ergebnis mit T multipliziert und von ΔU_0 subtrahiert. Es ergibt sich so das für die Temperatur T zuständige ΔF. Dieser Vorgang wurde für jede Temperatur durchgeführt, für welche in der Tabelle II ein ΔF-Wert angegeben ist.

In der Fig. 2 sind auf der Abszisse die Temperatur (= T) und auf der Ordinate (cal) die zugehörigen Werte ΔU bzw. ΔF für die Reaktion $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$ eingetragen.

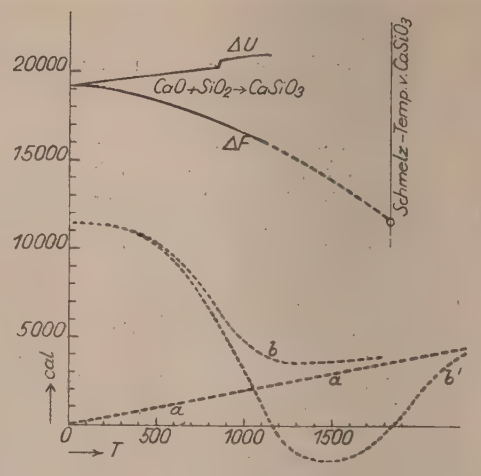

Fig. 2. „Gesamte Wärmetönung (= ΔU) und Affinität (= ΔF) der Reaktion $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$."

[5]) Nach Abschluß unserer vorliegenden Arbeit wurden wir in dankenswerter Weise von Herrn W. A. Roth auf eine in der Zeitschriften-Literatur nicht veröffentlichte Dissertation von H. Troitzsch (Braunschweig 1935) aufmerksam gemacht. Der daselbst experimentell bei $t = 77°$ C mit $\Delta U = 20850 \pm 50$ cal. bestimmte Wert wird als sehr vertrauenswürdig bezeichnet. Des ferneren wird daselbst angegeben für $t = 20°$ bzw. 50°, 500°, 600° und 900° das $\Delta U = 21770$ bzw. 21790, 22200, 22500 und 22600 cal.

[6]) Die von Roth und Bertram (9), S. 308, auf nahezu der gleichen experimentellen Grundlage angegebenen Bildungswärmen (= ΔU) sind mit einem Rechenfehler behaftet, der in Landolt-Börnstein-Roth's „Physikalisch-chemischen Tabellen", II. Erg.-Bd., S. 1508, berichtigt ist.

Schrifttum zu § 5.

1. 1910. I. 1102 Magnus, Ann. d. Physik (4) **31**, 597 (1910).
2. 1911. II. 1411 F. Koref, Ann. d. Physik (4), **36**, 49 (1911).
3. 1912 F. Pollitzer, „Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem" (Stuttgart 1912).
4. 1914. I. 1399 W. Nernst und F. Schwers, Berl. Sitzber. **1914**, 355
5. 1919 W. P. Whithe, Amer. J. Sci. (4) **47**, 41 (1919).
6. 1921 W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Auflage (Stuttgart 1921).
7. 1928 R. E. Gibson, J. physic. Chem. **32**, 1197, 1206 (1928).
8. 1928. I. 2361 W. A. Roth und P. Chall, Z. Elektrochem. **34**, 185 (1928).
9. 1929. II. 532 W. A. Roth und W. Bertram, Z. Elektrochem. **35**, 297 (1929).
10. 1929. II. 2715 G. F. Hüttig und E. Rosenkranz, Z. Elektrochem. **35**, 308 (1929).
11. 1937. II. 1155 W. Biltz, Z. Metallkunde **29**, 73 (1937).
12. 1940 C. Wagner, „Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme" (Leipzig 1940), (G. Masing, Handbuch der Metallphysik).
13. 1941 J. C. Southard, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3142 (1941).
14. 1941 W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 2. Auflage (Leipzig 1941).
15. 1941 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 281 (1941).
16. 42. I. 1352 M. A. Mosesmann und K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2348 (1941).

§ 6. Die chemische und die thermische Affinität.

Die Reaktion $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$ zeigt (vgl. Fig. 2) zumindest bis zu den Temperaturen (etwa $T = 1200$), bis zu welchen zuständige Beobachtungen vorliegen, eine mit steigender Temperatur zunehmende Wärmetönung (ΔU) und eine mit steigender Temperatur abnehmende Affinität (ΔF). Eine solche Charakteristik wird auch als Normalfall bei den enantiotropen Modifikationsumwandlungen angetroffen, so für den Vorgang Schwefel (monoklin) → Schwefel (rhombisch) [Nernst (3), S. 787] oder β-$CaSiO_3 \rightarrow \alpha$-$CaSiO_3$ [Wagner (5), vgl. auch unsere Fig. 1]; bei dieser Gelegenheit sei auch auf die zusammenfassende Wiedergabe der thermodynamischen Ergebnisse auf dem Gebiete der Silikatchemie durch Eitel [(8), S. 276ff.] hingewiesen. Es darf angenommen werden, daß die gleiche Charakteristik auch der Bildung der Metasilikate von Strontium bzw. Barium aus den Ausgangsoxyden zukommt. Diese Bildungswärme wird für das Strontiummetasilikat von Hofmann und Wen (1) mit 17900 cal und für das Bariummetasilikat von den gleichen Autoren mit 14700 cal, hingegen von Grube und Trucksess (4) mit 26000 cal angegeben. Trotz dieser stark divergierenden Angaben sieht man, daß das der Bildung der Metasilikate des Strontiums bzw. Bariums zukommende ΔU_0 ($= \Delta F_0$) sich größenordnungsmäßig nicht unterscheidet von dem der Bildung des Kalziummetasilikates zukommenden Wert. Wahrscheinlich wird dieser Wert mit steigender Basizität des zweiwertigen Oxyds (also in der Richtung Ca → Sr → Ba) etwas ansteigen[7]), damit würde die Beobachtung im Einklang stehen, daß bei der thermischen Analyse des Systems BaO/SiO_2 die Verbindung $BaSiO_3$ ein sehr spitzes Maximum [vgl. Gmelins Handbuch (6), S. 331] aufweist, hingegen in dem System CaO/SiO_2 die Verbindung $CaSiO_3$ „ein sehr flaches Maximum der Schmelz-Kurve zeigt, also in der Schmelze stärker dissoziiert ist" [Eitel (8), S. 351]. Sicher liegt sowohl für die Bildung des Metasilikates des Kalziums als auch des Bariums (und damit wohl auch des Strontiums) die ΔF-Kurve so hoch, daß sie trotz ihrer mit der Temperatur sinkenden Tendenz die Schmelztemperatur des Metasilikates erreicht, bevor $\Delta F = 0$ wird. In der Fig. 2 ist eine solche Extrapolation bis zu dem Schmelzpunkt des Kalziummetasilikates gestrichelt eingezeichnet. Die Affinität zwischen CaO und SiO_2 ist bis an den Schmelzpunkt des Kalziummetasilikates positiv, so daß der umgekehrte Vorgang, nämlich der Zerfall in die beiden Komponenten im festen Zustand, freiwillig überhaupt nicht eintreten kann. Die hohe Lage der ΔF-Kurve bedingt ferner auch, daß sie in keinem Temperaturgebiet von Affinitätswerten überhöht wird, welche einem anderen Reaktionsziel (z. B. der Bildung von Orthosilikaten) angehören; vorausgesetzt wird hierbei als Ausgangsstoff immer das stöchiometrische Gemisch 1 MeO : 1 SiO_2.

Etwas abweichend hiervon liegen bereits die Verhältnisse bei der Bildung des Magnesiummetasilikates. Die Schwierigkeiten einer direkten Bestimmung der Bildungswärme sind bis jetzt nicht überwunden worden [Eitel (8), S. 264]. Man darf aber wohl annehmen, daß die Bildungswärme hier merklich geringer als bei dem Kalziummetasilikat ist und daß demzufolge auch die ΔF-Kurve innerhalb der Koordinaten der Fig. 2 wesentlich tiefer zu liegen kommt; im Einklang damit steht die Tatsache, daß das Magnesiummetasilikat (im Gegensatz zu den Erdalkalimetasilikaten) einen inkongruenten Schmelzpunkt besitzt, d. h., daß es sich bereits vor der Erreichung des Schmelzpunktes zersetzt. Ein Berylliummetasilikat ist in dem Schrifttum zwar gelegentlich beschrieben worden, doch muß seine Existenzmöglichkeit zumindest als thermodynamisch stabile Verbindung bezweifelt werden [Eitel (8), S. 347]. Die Bildungswärme ist hier sicher sehr klein, wahrscheinlich sogar negativ, so daß die ΔF-Kurve größtenteils oder überhaupt vollständig unterhalb der T-Achse liegt. In dieser Beziehung ähnliche Verhältnisse müssen in bezug auf den Berylliumferrit ($BeO \cdot Fe_2O_3$) angenommen werden.

Der vorangehend beschriebene Typus für die Temperaturabhängigkeit der Affinitäten bei der Vereinigung zweier Komponenten ist allgemein dadurch gekennzeichnet, daß die Affinitäten mit steigender Temperatur kleiner werden. Die den Affinitäten zugrunde liegenden chemischen Kräfte, welche bestrebt sind, die Atome der beiden Komponenten in einer gittermäßig geordneten ortsfesten Lage zu halten, werden hier in dieser Wirkungsart um so mehr gestört und gemindert, je höher die Temperatur ist, d. h. je mehr der Einfluß der jeder Ordnung und jedem Zusammenhalt feindlichen thermischen Kräfte in Erscheinung tritt. (Dies gilt unbeschadet der Möglichkeit, daß auch die chemischen Kräfte infolge eines Zustrebens zu verschiedenen Ordnungen die Affinität zu dem erfolgreichen

[7]) So beträgt auch nach Mulert (2) die Bildungswärme für das Metasilikat des sehr stark basischen Na_2O 97850 cal., hingegen diejenige des sehr schwach basischen MnO 5400 cal.

Reaktionsziel in einer temperaturabhängigen Weise gegenseitig mindern können.) Aber auch der durch die thermischen Kräfte herbeigeführte Endzustand entsteht mit einem positiven Affinitätsbetrag. Dort wo die thermischen Kräfte praktisch unbeeinflußt von den chemischen Kräften sind (also z. B. bei dem Vermischen zweier verdünnter Gase mit geringerer Neigung zur chemischen Verbindungsbildung bei hohen Temperaturen), ist die Affinität des von ihnen bewirkten Vorganges proportional ansteigend mit der absoluten Temperatur; das gleiche gilt für die Bildung idealer flüssiger Lösungen. In der Fig. 2 ist ein solcher Affinitätsverlauf durch die punktierte Kurve a abgebildet. Für jedes System wird ein geradliniger Anstieg der Affinitäten mit der Temperatur zutreffen müssen, wenn man es nur in genügend hohen (und vielfach deshalb nicht realisierbaren) Temperaturgebieten und bei niedrigen Drucken betrachtet.

Systeme, welche durch eine Beteiligung fester Stoffe, namentlich in den Reaktionsprodukten gekennzeichnet sind, werden sich mit Affinitäten auf ihre Gleichgewichte einstellen, welche auch in den höheren Temperaturgebieten von dem eben geschilderten überlagerungsfreien Verhalten noch weit entfernt sind. Das Schmelzen, meist wohl aber das Verdampfen sind die notwendigen, wenn auch nicht immer allein ausreichenden Voraussetzungen eines solchens Verhaltens. Indessen wird auch bei einem Vorgang A starr + B starr → AB starr der Anteil, der in den Ausgangsstoffen in Selbstdiffusion und im Reaktionsprodukt in Fremddiffusion begriffen war, näherungsweise das durch Kurve a veranschaulichte Verhalten zeigen.

Der allgemeinste Fall eines komplikationsfreien Verhaltens ist also der, daß die steigende Temperatur zunächst die chemischen Bindungsaffinitäten allenfalls bis zu einem vollständigen Zerfall lockert, also verkleinert, und daß dann bei höheren Temperaturen, in dem Maße als der Anteil der in Diffusion befindlichen Moleküle wächst, wieder die Affinität — diesmal als Auswirkung der thermischen Kräfte — zunimmt. Ein solches Verhalten ist in der Fig. 2 durch die Kurven b bzw. b′ veranschaulicht.

Die Affinität und damit die Fähigkeit, chemische Verbindungen zu bilden, nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur ab; die Affinität und die Fähigkeit, Lösungen zu bilden, nimmt mit steigender Temperatur immer zu. Die Ursache der ersten Affinitätsbeziehungen sind die chemischen Anziehungskräfte, die Ursache der letzteren die regellosen thermischen Kräfte. Es sind dies zwei gegensätzliche Prinzipien, deren Aufbauarbeit stets nur über die Zerstörung des von dem entgegengesetzten Prinzip Geschaffenen schreiten kann. Bei der Beurteilung eines Affinitätsverlaufes in der Abhängigkeit von der Temperatur ist das Urteil belangvoll, welcher Anteil der beobachteten Gesamtaffinität der Auswirkung von chemischen und welcher derjenigen von thermischen Kräften zugeordnet werden muß; die reine, ungestörte Auswirkung der chemischen Kräfte offenbart sich nur bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt. Die beiden Extremfälle — ideale chemische Verbindungen einerseits und ideale Lösungen andererseits — stehen sich als die Auswirkung zweier völlig verschiedener, ja sogar gegensätzlicher Wirkungen gegenüber. Die zu Beginn des 19. Jahrhunderts mit sicherem Instinkt beschlossene Ausscheidung aller durch die thermischen Kräfte bedingten Vorgänge und Zustände aus dem Lehrgebäude der Chemie war damals eine zweckmäßige, vielleicht sogar notwendige Voraussetzung für die Schaffung der modernen reinen Chemie [vgl. Hüttig (9), S. 138]. Die in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten behandelten Vorgänge ungeordnetes ⇄ geordnetes Kristallgitter berühren diese Fragen [vgl. z. B. Hägg (7)].

Schrifttum zu § 6.

1. 1911. I. 1275 H. O. Hofmann und C. J. Wen, Trans. Amer. Inst. Min. Engng. **41**, 511 (1911).
2. 1912. II. 321 O. Mulert, Z. anorg. allg. Chem. **75**, 198 (1912).
3. 1921. II. 1148 W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Auflage (Stuttgart 1921).
4. 1932. I. 1068 G. Grube und R. Trucksess, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 84 (1932).
5. 1932 H. Wagner, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 1 (1932).
6. 1932 Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, „Barium", System Nr. 30 (Berlin 1932).
7. 34. I. 494 G. Hägg, Tekn. Tidskr. **63**, 414 (1933).
8. 1941 W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 2. Auflage (Leipzig 1941).
9. 1941 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 137 (1941).

Zusammenfassung.

Die vorliegende Mitteilung bringt den ersten Teil eines zusammenfassenden Berichtes über die Reaktionsart A (starr) + B (starr) → AB (starr). — § 1: Es werden diese Vorgänge gegen andere Vorgänge abgegrenzt und eine Übersicht der hier

möglichen „Spielarten" des Ablaufes gegeben. — § 2: Geschichte und Schrifttum dieser Reaktionsart. — § 3: Verzeichnis der Stoffpaare, für welche die im Verlaufe ihrer Vereinigung auftretenden Zwischenzustände untersucht wurden, und die zugehörigen Schrifttumshinweise. — § 4: Tabelle der charakteristischen Temperaturen reiner Stoffe, deren Verhalten innerhalb von Mischungen untersucht wurde. — § 5: Es werden die drei charakteristischen Fälle bezüglich der gegenseitigen Lage derjenigen Kurven gegeben, welche den Verlauf der Bildungswärme ($= \Delta U$) und der Bildungsaffinität ($= \Delta F$) in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen. Auf Grund der Schrifttumsangaben werden diese Kurven für den Vorgang $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$ berechnet. — § 6: Die Affinität und damit die Fähigkeit, chemische Verbindungen zu bilden, nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur ab; die Affinität und die Fähigkeit, Lösungen zu bilden, nimmt mit steigender Temperatur zu. — Weitere Teile dieser Mitteilung sind in Vorbereitung.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Greifswald.

Bedeutung und Berechnung des osmotischen Druckes.

Von Karl Fredenhagen (Greifswald). (Eingegangen am 25. April 1942)

Ich habe in meinen Arbeiten[1]) eine Darstellung der Bedeutung und Berechnung des osmotischen Druckes gegeben, die in wesentlichen Punkten von der bisher üblichen abweicht. Da ich, um den Zusammenhang nicht zu stören, hierbei nicht auf die früheren Theorien eingegangen bin, möchte ich dies im folgenden nachholen und durch Gegenüberstellung der abweichenden Punkte dem Leser Gelegenheit zur eigenen Stellungnahme geben.

Die bisher übliche Darstellung wurde, soweit ich der umfangreichen Literatur entnehmen konnte, zuerst von van Laar[2]) entwickelt und mit geringen Abweichungen von der Mehrzahl der späteren Forscher und auch in die einschlägigen Lehrbücher übernommen[3]). Diese Darstellung wird dabei für so einwandfrei und selbstverständlich gehalten, daß A. Thiel[4]) wohl nur der allgemeinen Ansicht Ausdruck gibt, wenn er die abgeleitete Endformel in einer Arbeit in der Kolloid-Zeitschrift als eine thermodynamisch abgeleitete unanfechtbare Gleichung bezeichnet.

Bevor wir dem Gedankengang der van Laarschen Ableitung folgen, müssen wir, um späteren Mißverständnissen vorzubeugen, darauf hinweisen, daß die Bezeichnung „osmotischer Druck" in diesen Ableitungen in zweifacher Bedeutung gebraucht wird. Der „osmotische Druck" ist ursprünglich definiert als der im Pfeffer'schen Versuch manometrisch meßbare Druckunterschied, der sich zwischen Lösungsmittel und Lösung einstellt, wenn beide durch eine nur für das Lösungsmittel durchlässige Wand voneinander getrennt sind. Wenn die Bezeichnung „osmotischer Druck" in diesem Sinne als Maß des Druckgefälles gebraucht wird, mit dem das Lösungsmittel in die Lösung strömt, wollen wir hierfür das Zeichen ΔP setzen und von einem osmotischen Druckunterschied sprechen. Nach van't Hoff ist dieser osmotische Druckunterschied gleich dem Druck, welchen der gelöste Stoff als ideales Gas in dem von der Lösung eingenommenen Volumen ausüben würde, und nach seinem Vorgehen bezeichnet man diesen von den Molekülen des gelösten Stoffes als Folge ihrer Wärmebewegung ausgeübten Druck ebenfalls als „osmotischen Druck". Wenn wir das Wort „osmotischer Druck" in dieser Bedeutung gebrauchen, wollen wir von einem thermischen Druck sprechen und hierfür, da der Druck von dem gelösten Stoff B herrührt, die Bezeichnung P_B einführen. Die Verwendung der großen Buchstaben P bedeutet also immer, daß es sich um Druckunterschiede zwischen bzw. Drucke in flüssigen Phasen handelt. Dampfdruckunterschiede und Drucke in gasförmigen Phasen sind dagegen in üblicher Weise mit Δp und p bezeichnet. Wir nehmen im übrigen an, daß eine aus n_1 Molen A und n_2 Molen B zusammengesetzte

[1]) Siehe besonders: K. Fredenhagen und E. Tramitz, Kolloid-Z. **99**, 52 (1942), und K. Fredenhagen, Physik. Z. **36**, 194 (1935).

[2]) J. J. van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential (Braunschweig 1906), S. 17f.

[3]) E. W. Washburn, Z. physik. Chem., Abt. A **74**, 537 (1910); R. Kremann, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Stuttgart 1917), 23; W. Schottky, Thermodynamik (Berlin 1929), 342; O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik (Berlin 1928), 196; E. A. Guggenheim, J. physik. Chem. **34**, 1751 (1930); F. Kunze, Z. physik. Chem., Abt. A **188**, 90 (1941); H. Ulich, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Auflage (Dresden und Leipzig 1941), 142; J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Auflage (Leipzig 1941), 320.

[4]) A. Thiel, Kolloid-Z. **94**, 348 (1941).

Lösung gegeben sei und wollen die Molenbrüche der beiden Komponenten mit n_A bzw. n_B bezeichnen. Ob die beiden Druckgrößen ΔP_A und P_B tatsächlich einander gleich sind, wie es van't Hoff annimmt, und wie ihre eventuelle Gleichheit bewiesen wird, werden wir später erörtern und wollen zunächst annehmen, daß ihre Gleichheit erwiesen sei.

Wir wollen nunmehr dem von van Laar gegebenen Gedankengang folgen und uns hierbei, um Anschluß an eine der modernen Darstellungen zu gewinnen, im wesentlichen an die von H. Ulich[5]) in seinem Lehrbuch gegebenen Ausführungen halten, wobei wir jedoch die oben gegebenen Bezeichnungen einführen.

Den Ausgangspunkt der von van Laar gegebenen Ableitung bildet der van't Hoff'sche Gedankengang, daß die gleichen Arbeitsbeträge erforderlich sind, wenn man ein Mol des Lösungsmittels auf dem Wege der direkten Osmose zwischen den flüssigen Phasen oder auf dem Wege der isothermen Destillation aus dem reinen Lösungsmittel in die Lösung überführt. Die erstere Arbeit wollen wir mit $A_{Osm.}$, die letztere mit $A_{Dest.}$ bezeichnen. Um einen Ansatz für die Berechnung von $A_{Osm.}$ zu erhalten, wird folgender Gedankengang eingeschlagen: Es sei eine Lösung (Fig. 1)[5])

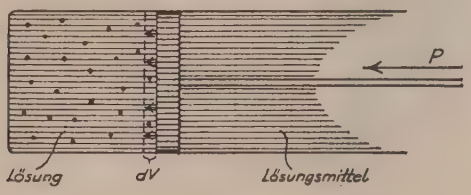

Fig. 1

mit dem Molenbruch n_B des gelösten Stoffes in einem einseitig geschlossenen Zylinder mit einem nur für das Lösungsmittel durchlässigen Kolben, der reibungsfrei beweglich ist, gegeben. Jenseits des Kolbens befinde sich reines Lösungsmittel. Damit dessen Diffusionsbestreben, das nach der vorhin gegebenen Definition durch ΔP_A gemessen wird, kompensiert wird, müssen wir den Kolben — wie im Gedankengang dieser Ableitung argumentiert wird — festhalten durch einen Gegendruck P_B, der gleich dem von dem gelösten Stoff in der Lösung infolge seiner Wärmebewegung ausgeübten thermischen Druck ist. Durch eine beliebig kleine Verringerung des Gegendrucks können wir erreichen, daß dn_1 Mole des Lösungsmittels durch den Kolben in die Lösung eintreten, die deren Volumen V_{Ls} um $dV_{Ls} = \bar{v}_A\, dn_1$ ($\bar{v}_A$ = partielles Molvolumen des Lösungsmittels in der Lösung) vergrößern, indem der Kolben um ein entsprechendes Stück verschoben wird[6]). Wir erhalten somit:

$$A_{Osm.} = -P_B \cdot \bar{v}_A\, dn_1. \qquad (1)$$

Wenn die Dampfdrucke des Lösungsmittels über dem reinen Lösungsmittel und der Lösung gleich p_A^0 bzw. p_A sind, und wenn die Dämpfe den Gasgesetzen gehorchen, so ist die Überführungsarbeit bei isothermer Destillation:

$$A_{Dest.} = RT \ln \frac{p_A}{p_A^0}\, dn_1. \qquad (2)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Lösung dem Raoult'schen Gesetz gehorcht, ist $\frac{p_A}{p_A^0} = n_A$, und wir erhalten durch Gleichsetzen von (1) und (2):

$$-P_B \bar{v}_A\, dn_1 = RT \ln n_A\, dn_1. \qquad (3)$$

Da n_A gleich $(1 - n_B)$ ist, können wir bei sehr verdünnten Lösungen ($n_B \ll 1$) die Annäherung:

$$\ln n_A = \ln (1 - n_B) \cong n_B \qquad (4)$$

einführen. Da ferner bei sehr verdünnten Lösungen $\bar{v}_A$ mit dem Volumen des reinen Lösungsmittels v_A^0 identisch wird, erhalten wir:

$$P_B = \frac{RT}{v_A^0} \cdot n_B. \qquad (5)$$

Dies ist das von van't Hoff im Jahre 1887 aufgestellte Gesetz des osmotischen Druckes. Berücksichtigen wir ferner, daß in sehr verdünnten Lösungen

$$n_B = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$$

und daß unter der gleichen Voraussetzung

$$v_A^0 = \frac{V_{Ls}}{n_1}$$

ist, worin V_{Ls} das Gesamtvolumen der Lösung bedeutet, in dem n_2 Mole Fremdstoff enthalten sind, so folgt aus (5):

$$P_B = \frac{RT}{V_{Ls}} \cdot n_2, \qquad (6)$$

d. h. der als osmotischer Druck bezeichnete, von den gelösten Molekülen ausgeübte thermische Druck P_B hat in sehr verdünnten Lösungen die gleiche Größe wie der Gasdruck, den n_2 Mole eines im gleichen Raum eingeschlossenen idealen Gases ausüben.

[5]) H. Ulich, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Auflage (Dresden und Leipzig 1941), 143.

[6]) Ein Teil der anderen Autoren bewegt den Stempel in entgegengesetztem Sinne und preßt hierdurch dn_1 Mole des Lösungsmittels aus der Lösung ab, wodurch im übrigen der Sachverhalt jedoch nicht verändert wird.

Die Bedenken, welche ich gegen die hier gegebenen Ableitungen habe, sind folgende:

1. Die beiden Druckgrößen ΔP_A und P_B werden bei dieser Ableitung im Sinne von van't Hoff einander gleich gesetzt, ohne daß hierfür ein Beweis gegeben oder eine physikalische Vorstellung entwickelt wird, wie der von dem gelösten Stoff in der Lösung ausgeübte thermische Druck bewirken kann, daß das Lösungsmittel mit einem Druckgefälle, das diesem Druck gleich ist, in die Lösung strömt.

2. In der Gleichung (1) wird angenommen, daß das Volumen dV_{Ls}, in dem sich dn_1 Mole des Lösungsmittels befinden, gleich $\bar{v}_A dn_1$ ist. Diese Annahme ist unzutreffend. $\bar{v}_A dn_1$ ist zwar gleich dem Volumen, um das sich das Gesamtvolumen V_{Ls} einer aus n_1 Molen A und n_2 Molen B bestehenden Lösung verändert, wenn man zu ihr dn_1 Mole A hinzufügt, aber diese Zunahme des Gesamtvolumens hat nichts zu tun mit dem Volumen, in dem dn_1 Mole A wirklich enthalten sind. Da sich die Moleküle A gleichmäßig über das Gesamtvolumen der Lösung verteilen, ist das Volumen, in dem sich dn_1 Mole befinden, vielmehr gleich

$$\frac{n_1 \bar{v}_A + n_2 \bar{v}_B}{n_1} dn_1 = \frac{V_{Ls}}{n_1} dn_1.$$

Ulich setzt nun zwar für sehr verdünnte Lösungen $\bar{v}_A = v_A^0 \cong \frac{V_{Ls}}{n_1}$, aber mit der gleichen Annäherung, wie das Gesamtvolumen der Lösung $V_{Ls} = n_1 v_A^0$ wird, wird auch der von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgeübte thermische Druck $P_B = 0$, so daß nach Gleichung (1) auch $A_{Osm.} = 0$ wird. Bei Lösungen endlicher Konzentration und besonders für die sogenannten idealen Gemische, bei denen sich die Stoffe unter der Bedingung der Volumadditivität vermischen, ist stets $V_{Ls} > n_1 v_A^0$. Die Gleichung (1) und damit auch die Endformel (6) sind also unbefriedigend, und es entsteht die Frage, ob es nicht möglich ist, für die osmotischen Überführungsarbeiten Ansätze zu entwickeln, welche diese unzulässigen Extrapolationen vermeiden und für das ganze Mischungsgebiet gültig sind.

3. Mit der Feststellung, daß $\frac{V_{Ls}}{n_1} dn_1$ für physikalisch wie chemisch indifferente Stoffe stets $> v_A^0 dn_1$ ist, hängt es auch zusammen, daß sich die dn_1 Mole A von dem Volumen $v_A^0 dn_1$, das sie vor der Vermischung einnehmen, bei ihrer Überführung in die Lösung bis zu dem Volumen $\frac{V_{Ls}}{n_1} dn_1$ expandieren. Die mit dieser Expansion verbundene Ausdehnungsarbeit können wir uns reversibel gewonnen denken, und die bei der Überführung eines Mols des Lösungsmittels aus der flüssigen Phase des reinen Stoffes in die Mischphase auf dem Wege der direkten Osmose zu gewinnende Arbeit muß gleich dieser Verdünnungsarbeit sein, worauf Ansatz (1) überhaupt nicht eingeht. Zur Berücksichtigung dieser Ausdehnungsarbeit genügt es nicht, wenn wir in Gleichung (1) $\bar{v}_A dn_1$ durch $\frac{V_{Ls}}{n_1} dn_1$ ersetzen, sondern der ganze Ansatz muß anders gewählt werden, da offenbar der in dem Ansatz (1) enthaltene Druck P_B, der von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgeübt wird, gar nichts mit der Arbeit zu tun hat, welche das Lösungsmittel leistet, wenn es sich von der dem reinen Stoff zukommenden Volumkonzentration bis zu der in der Mischphase vorhandenen Endkonzentration ausdehnt. Werden Anfangs- und Endkonzentration einander gleich, was nur bei der Konzentration 0 der Fall ist, so liegt kein Bestreben mehr vor, das das Lösungsmittel in die Lösung hineintreibt, d. h. es wird auch der osmotische Druckunterschied gleich Null.

Wenn wir im Sinne der Ausführungen der ersten Arbeit[7]) ein System betrachten, bei dem bei der Vermischung keine Änderungen der molaren inneren Energien der Komponenten eintreten, so hängen ihre molaren freien Energien nur von ihren Volumkonzentrationen ab, und der osmotische Druckunterschied ΔP, mit dem die Komponenten aus den Phasen der reinen Stoffe in die Mischphasen strömen, ist ein Maß dafür, daß die Komponenten in den Mischphasen kleinere Volumkonzentrationen und damit geringere freie molare Energien haben als in den Phasen ihrer reinen Stoffe.

Die Unhaltbarkeit des in Gleichung (1) für $A_{Osm.}$ gegebenen Ansatzes erhellt am besten, wenn wir nach ihm die bei der Verdünnung einer gasförmigen Lösung zu gewinnende Arbeit zu berechnen versuchen. Wenn der Ansatz (1) richtig wäre, müßten wir auf diesem Wege dieselbe Arbeit gewinnen wie bei der Vermischung zweier Gase durch isotherme Ausdehnung entsprechend Gleichung (2). Die in dem abgeschlossenen Zylinder befindliche Lösung sei durch Vermischung von n_1 und n_2 Molen der Gase A und B von den einander gleichen Drucken p_A^0 und p_B^0 entstanden. In der Lösung haben die Gase die Teildrucke:

$$p_A = n_A p_A^0 \text{ und } n_B = n_B p_B^0,$$

[7]) K. Fredenhagen und E. Tramitz, Kolloid-Z. **99**, 52 (1942).

während sich jenseits des für A durchlässigen Kolbens A von dem Druck p_A^0 befindet. Das Gas A will also mit dem dem osmotischen Druck entsprechenden Druckgefälle $\Delta p_A = p_A^0 - p_A$ in die Lösung hineindiffundieren, während der von dem Gas B ausgeübte Gasdruck p_B nach dem oben entwickelten Gedankengang einer Bewegung des Kolbens entgegenwirken soll. Da sich ideale Gase von gleichem Druck unter Volumadditivität miteinander vermischen, so ist, und zwar unabhängig vom Mischungsverhältnis $\bar{v}_A = v_A^0$, d. h. gleich dem Volumen, das dem Gas in unvermischtem Zustande bei dem Druck p_A^0 zukommt[8]). Bei der Hinzufügung von dn_1 Molen A nimmt somit das Volumen der Lösung um $dV_{Ls} = v_A^0\, dn_1$ zu, und gemäß Gleichung (1) müßte demnach sein:

$$A_{Osm.} = p_B v_A^0\, dn_1. \qquad (1a)$$

Wir wissen andererseits, daß die bei der Hinzufügung von dn_1 Molen zu der Lösung zu gewinnende Arbeit gemäß Gleichung (2) gleich der Ausdehnungsarbeit von dn_1 Molen von dem Anfangsdruck p_A^0 bis zu den Enddrucken p_A ist. Wenn also der zur Berechnung von $A_{Osm.}$ eingeschlagene Gedankengang richtig wäre, so müßte sein:

$$p_B v_A^0\, dn_1 = RT \ln \frac{p_A}{p_A^0}\, dn_1.$$

Da $p_B = n_B p_B^0$ und $\dfrac{p_A^0}{p_A} = n_A = (1 - n_B)$ ist, müßte weiter sein:

$$n_B p_B^0 v_A^0 = RT \ln (1 - n_B).$$

Setzen wir $RT = p^0_A v_A^0$ und berücksichtigen, daß $p_A^0 = p_B^0$ ist, so würde folgen:

$$n_B = \ln (1 - n_B).$$

Diese beiden Ausdrücke sind aber keineswegs einander gleich, sondern gehen nur für verschwindendes n_B ineinander über. Der für die Berechnung von $A_{Osm.}$ aufgestellte Ansatz muß also falsch sein.

Wir wollen nun versuchen, für $A_{Osm.}$ einen Ansatz zu gewinnen, der den hier angeführten Bedenken Rechnung trägt. Wir setzen dabei voraus, daß ein System flüssiger Stoffe mit gleichen Molvolumina vorliegt, deren Vermischung ohne Volum- und Energieänderung erfolgt, bei dem also $\left(\dfrac{\delta u}{\delta v}\right)_T = 0$ für jede Komponente erfüllt ist. Wir konnten in der bereits mehrfach zitierten Arbeit zeigen, daß unter diesen Bedingungen die Vermischungsarbeiten auch bei flüssigen Stoffen nur von den Anfangs- und Endkonzentrationen abhängig sind. Wir konnten auch darauf hinweisen, daß man in der Literatur ganz allgemein auch in flüssigen Phasen die Verdünnungsarbeiten in dieser Weise berechnet. Allerdings hat man sich hierbei meist auf verdünnte Lösungen beschränkt. In dem Fall jedoch, daß man zwischen den reinen Metallen und ihren Legierungen durch Messung von Konzentrationsketten die Überführungsarbeiten bestimmt, nimmt man als selbstverständlich an, daß die gleichen Ansätze für das ganze Mischungsgebiet gültig sind, was auch immer dann berechtigt ist, wenn die Bedingung $\left(\dfrac{\delta u}{\delta v}\right)_T = 0$ für das ganze Mischungsgebiet erfüllt ist.

Eine Schwierigkeit liegt nun darin, daß man bei flüssigen Phasen wohl in gleicher Bedeutung wie bei gasförmigen von Konzentrationen, nicht aber von Drucken sprechen kann, weil man in flüssigen Phasen die thermischen Drucke nicht wie in gasförmigen auf manometrischem Wege messen kann. Wir werden jedoch sehen, daß man für flüssige Phasen ebenso wie für gasförmige Drucke definieren kann, die in gleicher Weise den Volumkonzentrationen proportional sind. Wir können nach dem Vorgehen von G. Jäger eine Definition der von den Molekülen ausgeübten thermischen Drucke geben, die in gleicher Weise für gasförmige wie für flüssige Phasen zutrifft. Der von den Molekülen infolge ihrer Wärmebewegung ausgeübte thermische Druck ist nämlich gleich der Gesamtbewegungsgröße, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer im Inneren der gasförmigen bzw. flüssigen Phasen gedachten idealen Ebene getragen wird. Da dieser Druck, immer unter der Voraussetzung $\left(\dfrac{\delta u}{\delta v}\right)_T = 0$, den Volumkonzentrationen proportional ist, so erhalten wir für die bei der Vermischung flüssiger Stoffe geleistete Arbeit genau die gleichen Ausdrücke wie bei Gasen, wobei wir zur Kennzeichnung, daß es sich um thermische Drucke in flüssigen Phasen handelt, große Buchstaben setzen werden. Das Druckgefälle, mit dem das Lösungsmittel in die Lösung hineinströmt, ist dann gleich der Differenz der thermischen Drucke der Komponenten in den flüssigen Phasen der reinen Stoffe und den gegebenen Mischphasen:

$$\Delta P_A = P_A^0 - P_A$$
$$\Delta P_B = P_B^0 - P_B,$$

P_A^0 und P_B^0 selbst sind hierbei durch die Gleichungen gegeben:

$$P_A^0 = \frac{RT}{v_A^{0\,(flüssig)}} \qquad P_B^0 = \frac{RT}{v_B^{0\,(flüssig)}}$$

und somit aus den Molvolumina der reinen Stoffe ohne weiteres berechenbar.

[8]) K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. **48**, 136 (1942).

Für die Änderungen der thermischen Drucke mit dem Mischungsverhältnis gelten die Gleichungen:

$$P_A = n_A P_A^0 \text{ und } P_B = n_B P_B.$$

Es sind dies Beziehungen, wie sie in ganz analoger Form für die zugehörigen Dampfdrucke der Komponenten bestehen. Und wie für die relativen Dampfdruckerniedrigungen das Raoult'sche Gesetz besteht, so folgt aus diesen Gleichungen auch ein ganz analoges Gesetz für die relativen Erniedrigungen der thermischen Drucke:

$$\frac{\Delta P_A}{P_A^0} = n_B \qquad \frac{\Delta P_B}{P_B^0} = n_A$$

Zwischen den osmotischen Druckunterschieden und den Dampfdruckunterschieden bestehen überhaupt die engsten Beziehungen, denn beide sind, wie aus der hier gegebenen Darstellung klar hervorgeht, einander äquivalente Maße der Unterschiede der molaren freien Energien der Komponenten in den Phasen der reinen Stoffe und den gegebenen Mischphasen.

Zwischen den thermischen Drucken der Komponenten in den flüssigen Phasen, den zugehörigen Dampfdrucken und ihren Molvolumina in der flüssigen bzw. gasförmigen Phase folgt aus den aufgestellten Gleichungen weiter die Beziehung:

$$P_A^0 : p_A^0 = v_A^0(gas) : v_A^0(flüssig)$$
$$P_B^0 : p_B^0 = v_B^0(gas) : v_B^0(flüssig).$$

Und hieraus ergibt sich die schon von van't Hoff und Arrhenius abgeleitete Beziehung zwischen den osmotischen Druckunterschieden, den Dampfdruckerniedrigungen und den Molvolumina der Komponenten in den koexistierenden Phasen:

$$\Delta P_A : \Delta p_A = v_A^0(gas) : v_A^0(flüssig)$$
$$\Delta P_B : \Delta p_B = v_B^0(gas) : v_B^0(flüssig).$$

Nachdem wir somit den osmotischen Druckunterschied auf den Unterschied der thermischen Drucke in den flüssigen Phasen der reinen Stoffe und ihren Mischphasen zurückgeführt haben, müssen wir noch erklären, warum der vom Lösungsmittel ausgeübte osmotische Druckunterschied gleich dem thermischen Druck des gelösten Stoffes ist, oder allgemeiner, warum die osmotischen Druckunterschiede, mit denen die einzelnen Komponenten aus den flüssigen Phasen ihrer reinen Stoffe in die Mischphasen hinüberdiffundieren, gleich den thermischen Drucken sind, welche die anderen Komponenten in den gegebenen Mischungen ausüben.

Dieser Zusammenhang aber ist dadurch gegeben, daß bei gleichen Molvolumina der Komponenten in der Volumeinheit sowohl in den Phasen der reinen Stoffe wie in ihren Mischphasen stets die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten ist, so daß der Gesamtdruck stets der Gleichung entspricht:

$$P_{Ges.} = P_A^0 = P_B^0 = P_A + P_B = n_A P_A^0 + n_B P_B^0.$$

Aus diesen Gleichungen folgt der gesuchte Zusammenhang:

$$\Delta P_A = P_A^0 - P_A = P_B$$
$$\Delta P_B = P_B^0 - P_B = P_A.$$

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß der osmotische Druckunterschied, mit dem die Komponenten aus den Phasen der reinen Stoffe in die Mischphasen diffundieren, gegeben ist durch den Unterschied ihrer thermischen Drucke $P_A^0 - P_A$ bzw. $P_B^0 - P_B$, und daß diese Unterschiede gleich sind den thermischen Drucken, welche die andere Komponente in den betreffenden Mischphasen ausübt.

Es ist nun nicht ohne Interesse, sich zu überlegen, wie man sich bisher die Beziehungen zwischen dem osmotischen Druckunterschied und dem thermischen Druck des gelösten Stoffes vorgestellt hat Es sind hier zwei völlig verschiedene Ansichten, die eine von van't Hoff, die andere von A. Eucken entwickelt worden. Van't Hoff nahm an, daß bei Herstellung einer Lösung das Lösungsvolumen gleich dem von dem Lösungsmittel eingenommenen Volumen bleibt, und daß der gelöste Stoff in diesem Volumen einen Überdruck ausübt, der zwar nicht in einer Volumausdehnung zur Geltung kommt, weil ihm die in dem Lösungsmittel wirksamen Binnenkräfte entgegenstehen, der aber wie eine negative Pressung wirkt und dadurch das Expansionsbestreben des Lösungsmittels herabsetzt.

Eine andere Ansicht ist von A. Eucken aufgestellt worden, der sich vorstellt, daß die Moleküle des gelösten Stoffes von den Phasengrenzflächen bzw. von den halbdurchlässigen Wänden reflektiert werden und den Molekülen des Lösungsmittels eine nach innen gerichtete Bewegungskomponente erteilen und hierdurch die osmotischen Druckunterschiede und Dampfdruckerniedrigungen bewirken. Auf diese beiden Ansichten bin ich a. a. O.[9]) näher eingegangen. Ich möchte hinzufügen, daß, soweit mir bekannt, Eucken seine Rückstoßtheorie nicht weiter aufrecht erhält, und daß van't Hoff auf den von ihm gegebenen Erklärungsversuch in seinen späteren Arbeiten nicht wieder zurückgekommen ist. Ein direkter Schüler und Assistent von van't Hoff aus den 90er Jahren, Herr Professor Bredig, teilte mir überdies unter Zustimmung zu den

[9]) K. Fredenhagen und E. Tramitz, Z. physik. Chem., Abt. B **47**, 288 (1940) und Kolloid-Z. **99**, 52 (1942).

von mir vertretenen Ansichten schon 1937 mit, daß van't Hoff auch im persönlichen Verkehr die Frage nach dem Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigungen und des osmotischen Druckes offengelassen habe. Um so bemerkenswerter ist es, daß der von van't Hoff geäußerte Grundgedanke der Gleichheit der Größen der osmotischen Druckdifferenz und des thermischen Druckes des gelösten Stoffes sich für Systeme mit gleichen zwischenmolekularen Kräften und gleichen Molvolumina in vollem Umfang als richtig herausgestellt hat, wenn auch auf einem anderen Wege als dem von van't Hoff selbst eingeschlagenen.

Ergänzend muß noch hinzugefügt werden, daß der in dieser Arbeit durchgeführte Grundgedanke, daß der osmotische Druckunterschied zwischen Lösungsmittel und Lösung auf das Vorhandensein verschiedener Volumkonzentrationen zurückzuführen ist, auch schon von van Laar und den genannten späteren Autoren ausgesprochen wurde. Alle diese Autoren sprechen von einem Diffusionsgefälle, mit dem das Lösungsmittel in die Lösung diffundiert. Und wohl nur die Verwendung des Begriffs „osmotischer Druck" in der Bedeutung des von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgeübten thermischen Druckes hat es verhindert, daß man diesen Gedanken quantitativ durchgeführt hat.

Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß die hier gegebenen Ableitungen nur für Systeme gelten, bei denen die Stoffe gleiche Molvolumina haben und chemisch wie physikalisch gegeneinander indifferent sind, und daß sich andere Ausdrücke ergeben, wenn außer der gegenseitigen Verdünnung noch andere physikalische oder chemische Vorgänge eintreten. Die sich alsdann ergebenden Folgerungen sind in der vorhergehenden Arbeit für eine Reihe von einfachen Vorgängen entwickelt worden, wobei betont wurde, daß man Vorausberechnungen immer nur dann machen kann, wenn die bei der Vermischung eintretenden Vorgänge bekannt sind. Man darf auf keinen Fall von vornherein erwarten, daß bei einem gegebenen System die osmotischen Druckdifferenzen den oben abgeleiteten Gleichungen entsprechen, und darf sich nicht wundern, daß zum Beispiel die osmotischen Drucke von Rohrzuckerlösungen in Wasser — wie auch in allen einschlägigen Lehrbüchern hervorgehoben wird — schon in 1 n-Lösung, d.h. bei einem Molenbruch von angenähert 0,02, von diesen Gesetzen um etwa 30 Proz. abweichen. Aufgabe der Forschung ist es, bei jedem einzelnen System die bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge zu erforschen und hieraus abzuleiten, was für Änderungen der molaren freien Energien und damit der Dampfdrucke und osmotischen Druckunterschiede zu erwarten sind. Es wird hierbei in keiner Weise verkannt, daß sich der Durchführung der Untersuchungen, was für spezifische Vorgänge jeweils bei der Vermischung eintreten, große experimentelle Schwierigkeiten entgegenstellen. Andererseits aber darf wohl darauf hingewiesen werden, daß man der Durchführung derartiger Untersuchungen bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat, da man hoffte, auf rechnerischem Wege zum Ziel gelangen zu können.

Zusammenfassung.

1. Die Bezeichnung „osmotischer Druck" wird in doppelter Bedeutung gebracht. Erstens für den osmotischen Druckunterschied oder das Druckgefälle ΔP, mit dem das Lösungsmittel in die gegebene Lösung strömt und zweitens für den thermischen Druck P_B des gelösten Stoffes in dem von der Lösung eingenommenen Volumen. Nach der von van't Hoff aufgestellten Annahme haben beide Druckgrößen, obwohl sie physikalisch etwas ganz Verschiedenes bedeuten, gleiche Größe.

2. Bei der üblichen auf van Laar zurückgehenden Berechnung des osmotischen Drucks setzt man die Überführungsarbeit eines Mols des Lösungsmittels in eine gegebene Mischphase:

$$A_{Osm.} = P_B \bar{v}_A = P_B v_A{}^0.$$

Abgesehen davon, daß dieser Ansatz keine Vorstellung vermittelt, was der von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgeübte thermische Druck überhaupt mit der Überführungsarbeit des Lösungsmittels in die Lösung zu tun hat, entspricht er nicht den bei der Überführung tatsächlich erfolgenden Vorgängen. Die Moleküle eines Mols des Lösungsmittels erfüllen in der Lösung nicht das dem Lösungsmittel in der Lösung zukommende partielle Molvolumen $v_A \cong v_A{}^0$, sondern das Volumen $\frac{n_1 v_A{}^0 + n_2 v^0{}_B}{n_1}$, d.h. bei der Überführung in die Lösung ändert sich die Volumkonzentration des Lösungsmittels und damit zugleich seine molare freie Energie. Die molaren Überführungsarbeiten sind aber gleich den Änderungen der molaren freien Energien. Ein Ansatz zur Berechnung der Überführungsarbeiten muß daher von den Änderungen der Volumkonzentrationen ausgehen.

3. Unter der Voraussetzung unveränderter zwischenmolekularer Kräfte hängen die molaren Überführungsarbeiten allein von Änderungen der

Volumkonzentrationen der Stoffe ab. Definiert man die thermischen Drucke in Gas- und Flüssigkeitsphasen in gleicher Weise als die Bewegungsgrößen, welche von den Molekülen der betreffenden Stoffe in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer im Inneren der gasförmigen bzw. flüssigen Phasen gedachten idealen Ebene getragen werden, so sieht man, daß — immer unter der Annahme $\left(\frac{\delta u}{\delta v}\right)_T = 0$ — den Änderungen der Volumkonzentrationen Änderungen der thermischen Drucke proportional sind. Für die molaren Überführungsarbeiten zwischen den flüssigen Phasen erhält man somit in vollständiger Analogie zu den Überführungsarbeiten in gasförmigen Phasen die Gleichung:

$$A_{Osm.} = RT \ln \frac{\text{Endkonzentration}}{\text{Anfangskonzentration}} = \frac{P_A}{P_A^0} = RT \ln n_A.$$

4. Hieraus ergibt sich für den osmotischen Druckunterschied:

$$\Delta P_A = P_A^0 - P_A.$$

Da ferner unter der Voraussetzung gleicher Molvolumina die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit unabhängig von der Zusammensetzung ist, so folgt

$$P_A^0 - P_A = P_B.$$

Die entwickelte Theorie gibt somit eine anschauliche Darstellung sowohl des Zustandekommens des osmotischen Druckunterschiedes wie der Gleichheit dieses Druckunterschiedes mit dem von dem gelösten Stoff ausgeübten thermischen Druck.

Die hier abgeleiteten Gleichungen gelten jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Stoffe gegeneinander physikalisch wie chemisch indifferent sind und daß sie gleiche Molvolumina haben. Wenn diese Voraussetzungen nicht erfüllt sind, so ergeben sich, wie in der vorhergehenden Arbeit ausführlich dargelegt, auch für die osmotischen Druckunterschiede andere Beziehungen, die jeweils von den bei der Vermischung eintretenden für das gegebene System spezifischen physikalischen und chemischen Vorgängen abhängen und aus diesen berechenbar sind.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Greifswald.

Zeigen alle binären Systeme bei zunehmender Verdünnung eine Annäherung an das Raoult'sche Gesetz?

Von Karl Fredenhagen und Ellen Tramitz (Greifswald.)

(Eingegangen am 6. Mai 1942)

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) haben wir begründet, daß weder die Thermodynamik noch die Kinetik über das gegenseitige Verhalten zweier Stoffe Voraussagen machen können, sondern daß beide Betrachtungsweisen Schlußfolgerungen immer erst auf Grund einer Kenntnis der physikalischen und chemischen Vorgänge zulassen, die bei der Vermischung eintreten.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der weit verbreiteten Ansicht, daß bei allen binären Systemen mit zunehmender Verdünnung eine Annäherung der Dampfdruckkurven an die Raoult'sche Gerade eintreten müsse. A. J. Staverman und J. H. van Santen schreiben in einer kürzlich erschienenen Arbeit[2]): „Das Wunder des Raoult'schen Gesetzes ist nicht, daß das Hinzufügen einer gewissen Menge eines fremden Stoffes die molare freie Energie des Lösungsmittels erniedrigt, sondern daß in einer ersten Annäherung jedes Molekül oder jedes freie bewegliche Teilchen eine Erniedrigung von dem gleichen Ausmaß bewirkt, ganz unabhängig davon, welcher Größe und Gestalt die zwischenmolekularen Kräfte oder andere Eigenschaften der gelösten Teilchen sein mögen." Die Herren Staverman und van Santen haben mit diesen Ausführungen den Ansichten einen prägnanten Ausdruck verliehen, in denen die Chemikergenerationen des letzten halben Jahrhunderts aufgewachsen sind. Ich selbst erinnere mich noch sehr gut der Zeit vor 40 Jahren, wie ich als junger Assistent im Ostwald'schen Institut, der damaligen Hochburg der physikalischen Chemie, tätig war. Immer wenn die osmotischen Gesetze erörtert und nach Erklärungen und Begründungen gefragt wurde, war das Ergebnis eine allgemeine Resignation, daß man sie als „gegeben", d. h. als ein „Wunder" hinnehmen und befriedigende Erklärungen der Zukunft überlassen müsse.

Als Naturwissenschaftler werden wir uns nun nicht mit der Feststellung des tatsächlichen oder auch nur vermeintlichen Vorhandenseins eines

[1]) K. Fredenhagen und E. Tramitz, Kolloid-Z. **99**, 52 (1942).

[2]) A. J. Staverman und J. H. van Santen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **60**, 2, 76 (1941).

solchen „Wunders" begnügen, sondern unsere Aufgabe darin sehen, dieses „Wunder" entweder physikalisch zu erklären oder aber gegebenenfalls richtigzustellen. Wenn ich hierbei im folgenden darlegen muß, daß auch bei den von neueren Autoren gegebenen Begründungen offenbar Versehen in dem Sinne vorliegen, daß man das, was man als tatsächlich bestehend ansieht, auch glaubt beweisen zu können und daß man hierbei das zu Beweisende schon in die Voraussetzungen hineinnimmt, möchte ich feststellen, daß ich selbst Jahrzehnte hindurch in den gleichen Gedankengängen befangen gewesen bin und mich nur mühsam Schritt für Schritt im Laufe der letzten 15 Jahre von ihnen habe freimachen können.

Wir wollen nunmehr untersuchen, wie die Ansicht von der Allgemeingültigkeit einer Annäherung an das Raoult'sche Gesetz begründet wird, und prüfen, ob die Erfahrung wirklich die Allgemeingültigkeit bestätigt. Wir müssen hierbei zunächst feststellen, daß eine eingehende kritische Begründung nirgends gegeben wird, sondern daß immer nur kürzere Bemerkungen meist allgemeinerer Art vorliegen, offenbar aus der Ansicht heraus, daß man das Selbstverständliche nicht erst zu beweisen brauche. Um Mißverständnisse auszuschließen, sei betont, daß unter einer Annäherung an das Raoult'sche Gesetz natürlich nicht verstanden wird, daß mit verschwindender Konzentration auch die Dampfdruckerniedrigungen Null werden, sondern daß der Verlauf der Dampfdruckkurven stets ein derartiger sein müsse, daß sich die Dampfdruckkurven asymptotisch der Raoult'schen Geraden nähern und die Ordinatenachse unter dem gleichen Winkel wie diese schneiden.

Zur Begründung, daß eine solche Annäherung stattfinden müsse, wird das Verhalten idealer Gase herangezogen und gesagt, daß es erwiesen sei, daß die idealen Gasgesetze, d. h. das Boyle-Mariotte'sche Gesetz und das Dalton'sche Partialdruckgesetz mit zunehmender Verdünnung ganz allgemein streng gültig würden.

Es läßt sich leicht zeigen, daß dieser Schluß in seiner Allgemeinheit nicht zulässig ist, sondern nur, wenn die Gase bestimmten Bedingungen genügen. Wenn man z. B. sagt, daß Wasserstoff bei geringen Drucken dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz gehorche, so stimmt dies offenbar nur für den Druckbereich, in dem sich ein Zerfall der Wasserstoffmoleküle in Wasserstoffatome noch nicht bemerkbar macht. Wird der Druck so gering, daß eine Dissoziation der Wasserstoffmoleküle bemerkbar wird, so wird das Boyle-Mariotte'sche Gesetz ungültig und erlangt erst wieder Gültigkeit in den viel geringeren Druckbereichen, in denen nur noch Wasserstoffatome vorhanden sind. Thermodynamisch gesprochen bedeutet dies, daß die Gültigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes zur Voraussetzung hat, daß die Zahl der Moleküle und ihr Energieinhalt unabhängig vom Volumen sind, d. h. daß die Gleichung $\left(\frac{\delta u}{\delta v}\right)_T = 0$ erfüllt ist.

Als Vorbedingung für die Gültigkeit des Dalton'schen Partialdruckgesetzes ist außer dem Fehlen von zwischenmolekularen Kräften, von denen man ohne Bedenken annehmen kann, daß sie mit zunehmender Verdünnung verschwinden, noch nötig, daß die beiden miteinander vermischten Gase chemisch gegeneinander indifferent sind. Von der Größe der jeweils vorhandenen Affinitäten wird es abhängen, ob und in welchen Beträgen zwei Gase noch in großer Verdünnung miteinander reagieren, und es ist einleuchtend, daß man zunehmende Verdünnung stets durch zunehmende Affinität kompensieren kann, so daß auch bei größter Verdünnung Abweichungen von dem gradlinigen Verlauf der Partialdruckkurven möglich sind. Wenn aber schon bei Gasgemischen der Verlauf der Teildruckkurven keineswegs allgemein der Raoult'schen Geraden entspricht, sondern nur wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind, so muß dies selbstverständlich auch bei Mischungen flüssiger Stoffe der Fall sein. Um allgemeine Aussagen machen zu können, müssen wir auch hier stets wissen, was für spezielle Vorgänge bei der Vermischung eines gegebenen Stoffpaares eintreten. Überdies aber kommt noch hinzu, daß bei flüssigen Mischphasen im Gegensatz zu Gasgemischen immer nur der gelöste Stoff in größter Verdünnung vorliegen kann, während das Lösungsmittel in der durch den flüssigen Zustand bedingten großen Volumkonzentration vorhanden sein muß.

Bei flüssigen Mischphasen kann man daher niemals von dem Vorhandensein der zwischenmolekularen Kräfte absehen. In einer vorhergehenden Arbeit[1]) haben wir begründet, daß die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes Gleichheit der zwischenmolekularen Kräfte

$$K_{A\leftrightarrow A} = K_{A\leftrightarrow B} = K_{B\leftrightarrow B}$$

zur Voraussetzung hat und daß nicht etwa das Fehlen, sondern die Gleichheit dieser im allgemeinen recht erheblichen Kräfte die Bedingung dafür darstellt, daß die Vermischung der beiden Stoffe ohne Wärmetönung erfolgt. Wenn eine solche Gleichheit nicht vorhanden ist, treten bei der Vermischung Wärmetönungen und gleichzeitig Abweichungen von dem Raoult'schen Ge-

setz auf. Wieweit sich diese Abweichungen noch bei großen Verdünnungen bemerkbar machen, hängt einerseits von der Größe der Verschiedenheit der zwischenmolekularen Kräfte und andererseits von dem Wechselwirkungsmechanismus ab, so daß man von Fall zu Fall Abweichungen in verschiedenen Beträgen zu erwarten hat.

Das Musterbeispiel für die strenge Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes im ganzen Mischungsgebiet ist die Vermischung zweier chemisch wie physikalisch gegeneinander indifferenter idealer Gase von gleichen Teildrucken, die ohne Eintritt von Volumen- und Energieänderungen erfolgt. Wenn zwischen den Gasen z. B. Reaktionen eintreten und hierdurch Volum- und Energieänderungen verursacht werden, so treten zugleich Abweichungen vom gradlinigen Verlauf der Teildruckkurven auf. Unter der Voraussetzung, daß die gebildeten Molekülarten ebenfalls den Gasgesetzen gehorchen, lassen sich die eintretenden Abweichungen von der Gradlinigkeit streng berechnen. In den Fig. 1 und 2 sind die Teildruckkurven dargestellt, die sich ergeben, wenn die Komponenten A und B im Verhältnis 1:1 bzw. 2:1 miteinander reagieren. Wenn wir mit n_A und n_B die Molenbrüche der Komponenten A und B, mit n_3 die Anzahl der gebildeten Verbindungsmoleküle AB bzw. A_2B und mit K_{AB} bzw. K_{A_2B} die Massenwirkungskonstanten bezeichnen, so ist das Gleichgewicht in diesen beiden Fällen durch die Gleichungen gegeben:

$$K_{AB} = \frac{(n_A - n_3)\,(n_B - n_3)}{n_3\,(1 - n_3)} \qquad (1)$$

$$K_{A_2B} = \frac{(n_A - 2\,n_3)^2\,(n_B - n_3)}{n_3\,(1 - 2\,n_3)^2} \qquad (2)$$

Für die relativen Dampfdruckerniedrigungen berechnen sich hieraus:

$$\frac{\Delta p_A}{p_A{}^0} = \frac{n_B}{1 - n_3} \qquad (1a) \qquad \frac{\Delta p_B}{p_B{}^0} = \frac{n_A}{1 - n_3} \qquad (1b)$$

$$\frac{\Delta p_A}{p_A{}^0} = \frac{n_B}{1 - 2\,n_3} \qquad (2a) \qquad \frac{\Delta p_B}{p_B{}^0} = \frac{n_A - n_3}{1 - 2\,n_3} \qquad (2b)$$

Mit abnehmender Affinität gehen diese Ausdrücke, wie auch die Fig. 1 und 2 zeigen, in die Raoult'sche Gerade über, da dann n_3 gegen Null konvergiert. Bei gegebenen endlichen K-Werten treten jedoch Abweichungen von der Gradlinigkeit auf, deren Beträge außer von den K-Werten noch vom Mischungsverhältnis und der stöchiometrischen Zusammensetzung der gebildeten Verbindung abhängen. Bei den Reaktionen 1:1 verlaufen die Teildruckkurven beider Komponenten symmetrisch, so daß in der Fig. 1 nur die Teildruckkurven der A-Komponente gezeichnet sind. In diesem Fall zeigen die Teildruckkurven jeder Komponente mit zunehmendem Molenbruch, d. h. mit abnehmender Konzentration der anderen Komponente, eine Annäherung an die Raoult'sche Gerade, weil bei geringen Konzentrationen der zweiten Komponente auch die Anzahl n_3 der gebildeten Verbindungsmoleküle sehr klein wird und im Nenner der Gleichungen (1a) und (1b) gegen 1 vernachlässigt werden kann. Man sieht aus der Fig. 1, daß der Mischungsbereich, in dem die Abweichungen vorgeschriebene Fehlergrenzen nicht überschreiten, mit abnehmender Affinität zunimmt und sich bei $K = \infty$ über das ganze Mischungsgebiet erstreckt.

Bei den Reaktionen 2:1 erhalten wir für die p_A-Kurven aus den gleichen Gründen ebenfalls eine Annäherung an das Raoult'sche Gesetz, allerdings über einen kleineren Konzentrationsbereich, weil der Nenner der Gleichung (2a) gleich $(1 - 2\,n_3)$ ist und demnach der Betrag von

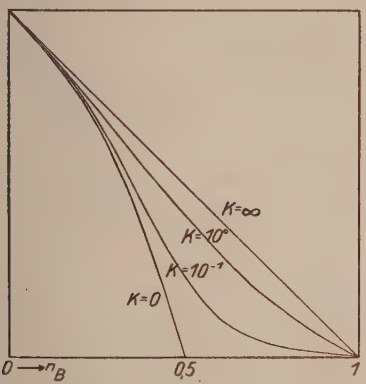

Fig. 1. Teildrucke der Komponente A bei verschiedenen Massenwirkungskonstanten für $v^0A = v^0B = v^0AB$.

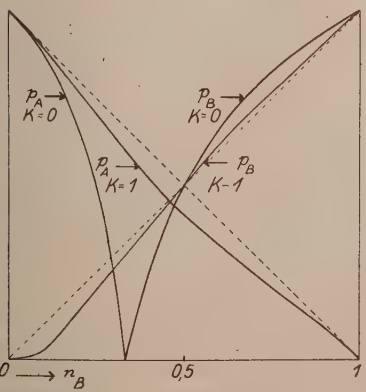

Fig. 2. Teildrucke der Komponenten A und B für verschiedene Massenwirkungskonstanten bei der Reaktion $2\,A + B = A_2B$.

$2\,n_3$ so klein bleiben muß, daß bei seiner Nichtberücksichtigung die vorgeschriebenen Fehlergrenzen nicht überschritten werden. Mit $\lim n_B = 0$ gehen aber auch diese p_A-Kurven in die Raoultsche Gerade über. Die p_B-Kurven zeigen dagegen eine solche Annäherung nicht, weil im Zähler der Gleichung (2b) n_3 auch bei kleinen Konzentrationen gegen den dann ebenfalls kleinen Molenbruch n_A der Komponente A nicht vernachlässigt werden kann. Derartige Rechnungen, die sich in gleicher Weise auch für Reaktionen in anderen stöchiometrischen Verhältnissen durchführen lassen, beweisen einwandfrei, daß die Teildruckkurven, selbst bei Gemischen aus idealen Gasen durchaus nicht in allen Fällen eine Annäherung an die Raoult'sche Gerade zeigen.

Diese Betrachtungen zeigen zugleich auch, daß mit der bloßen Feststellung, daß eine asymptotische Annäherung an die Raoult'sche Gerade eintritt, nur sehr wenig erreicht ist, sondern daß vielmehr wichtiger und entscheidender die Frage ist, über welchen Konzentrationsbereich die Abweichungen bestimmte Fehlergrenzen nicht überschreiten. Unter den hier betrachteten Bedingungen hängt dieser Konzentrationsbereich einerseits von dem Verbindungsverhältnis und andererseits von den K-Werten ab. Für Reaktionen im Verhältnis 1:1 sind derartige Rechnungen in einer anderen Arbeit[3]) wiedergegeben. Man sieht zugleich auch, daß man den Reaktionsmechanismus kennen muß, um über den Verlauf der Teildruckkurven auch im Gebiet großer Verdünnung einwandfreie und eindeutige Aussagen machen zu können.

Wenn wir nunmehr zu den Betrachtungen flüssiger Systeme übergehen, so ist bisher kein Grund namhaft gemacht worden, der zu dem Schluß berechtigte, daß in ihnen günstigere Verhältnisse vorliegen könnten. Bei flüssigen Phasen kommen im Gegenteil noch andere Momente hinzu, welche ebenfalls Abweichungen erwarten lassen. Bei gasförmigen Systemen kann man bei hinreichend geringen Drucken damit rechnen, daß alle Komponenten unter den gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur gleiche Molvolumina haben. Bei flüssigen Stoffen ist dies jedoch keineswegs der Fall, sondern diese haben im allgemeinen verschiedene Molvolumina, auf deren Einfluß wir in früheren Arbeiten[4]) ausführlich eingegangen sind. Wenn auch heute noch nicht völlig geklärt ist, wie der Einfluß der verschiedenen Molvolumina quantitativ erfaßt werden kann, weil sich hierbei stets verschiedene Einflüsse überlagern, so ist es doch zweifellos, daß in der Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger Stoffe ein weiteres Moment vorliegt, das bei flüssigen Systemen Abweichungen von der Raoultschen Geraden erwarten läßt. Entgegen der von mir vertretenen Ansicht hat man jedoch zu beweisen versucht, daß die Verschiedenheit der Molvolumina auf die Dampfdrucke der Komponenten keinen Einfluß habe. Die hierfür gegebenen Begründungen halte ich jedoch nicht für stichhaltig und möchte dies des näheren darlegen, indem ich auf Ausführungen eingehe, welche H. Mark auf den Seiten 222—226 seines Lehrbuchs der Hochpolymeren Chemie gibt[5]). Mark betrachtet die bei konstantem äußerem Druck, konstanter Temperatur und konstanter Energie erfolgte Vermischung von n_1 Molen des Stoffes A vom Volumen V_1 und n_2 Molen des Stoffes B vom Volumen V_2 zu dem Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit, daß man die Moleküle A und B im Gesamtvolumen V antrifft, statt in den Anfangsvolumina V_1 bzw. V_2, ist dann gleich $V : V_1$ bzw. $V : V_2$. Da die Moleküle als unabhängig angenommen werden, erhält man somit nach Boltzmann für die mit der Vermischung verbundenen Entropieänderungen:

$$\Delta S = -k\left(n_1 \ln \frac{V_1}{V} + n_2 \ln \frac{V_2}{V}\right).$$

Aus dieser Gleichung will H. Mark einen Ausdruck gewinnen, der statt der Volumina die Molzahlen bzw. Molenbrüche enthält. Er setzt deshalb, was bei idealen Gasen ohne weiteres zulässig ist:

$$V_1 : V = n_1 : n_1 + n_2$$

und

$$V_2 : V = n_2 : n_1 + n_2$$

und erhält für die Entropieänderungen:

$$\Delta S = -k\left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right).$$

H. Mark leitet diese Gleichungen zunächst nur für ideale Gase ab, überträgt sie dann aber auf flüssige Gemische, mit der Begründung, daß sich die grundsätzlichen Beziehungen — 2. Hauptsatz, Boltzmann'sches Gesetz usw. — nicht ändern, da sie für alle Systeme gelten, gleichgültig, welchen Aggregatzustand sie haben.

Man sieht jedoch, daß der vorgenommene Ersatz der Volumina durch die Molzahlen nur zulässig ist, wenn die Stoffe gleiche Molvolumina haben. In den anderen Fällen, in denen, wie es

[3]) K. Fredenhagen und E. Tramitz, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 343 (1940).

[4]) K. Fredenhagen, Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 219 (1941) und Kolloid-Z. **99**, 62 (1942).

[5]) H. Mark, Allgemeine Grundlagen der Hochpolymeren Chemie (Leipzig 1940).

bei flüssigen Systemen in der Regel der Fall ist, die Stoffe die verschiedenen Molvolumina v_A^0 und v_B^0 besitzen, gelten für die Beziehungen zwischen den Anfangs- und Endvolumina und den Molzahlen jedoch die Gleichungen:

$$V_1 : V = n_1 v_A^0 : n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0$$
$$V_2 : V = n_2 v_B^0 : n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0.$$

Hieraus aber folgt mit Rücksicht auf die Zusammenhänge mit den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die Entropieänderungen bei der Vermischung flüssiger Stoffe die Gleichung:

$$\Delta S = -k\left(n_1 \ln \frac{n_1 v_A^0}{n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0} + n_2 \ln \frac{n_2 v_B^0}{n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0}\right).$$

Es ist offenbar, daß H. Mark somit keinen Beweis erbracht hat, daß die Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger Stoffe die Größe der Verdünnungsentropien nicht beeinflußt, sondern daß er nur dies von ihm als selbstverständlich angenommene Ergebnis dadurch zu beweisen versucht, daß er das zu Beweisende in die Voraussetzung mit hineingenommen hat. Wir sehen vielmehr, daß man die Gesetze, die unter der Voraussetzung gleicher Molvolumina abgeleitet wurden, nicht ohne weiteres auf Stoffe mit verschiedenen Molvolumina übertragen kann, sondern daß vielmehr die Annahme einer Proportionalität der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten mit den den betreffenden Molekülen zur Verfügung stehenden Volumina für die Verdünnungsentropien zu einer Formel führt, welche nicht nur die Molzahlen, sondern auch die Molvolumina der Komponenten enthält.

Von anderer Seite, z. B. von H. Ulich[6]) wird ausgesprochen, daß man die allgemeine Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes durch den Planck'schen Idealprozeß[7]) beweisen könne. Da hierbei im allgemeinen keine näheren Angaben gemacht werden, wie dieser Beweis zu führen ist, so möchte ich unter Hinweis auf frühere Arbeiten[8]) hier nur kurz zusammenfassen: der sogenannte Planck'sche Idealprozeß besteht darin daß man ein aus n_1 Molen A und n_2 Molen B entstandenes Flüssigkeitsgemisch durch Temperaturerhöhung in eine ideale Gasphase verwandelt. Bei dem Prozeß wird ausdrücklich vorausgesetzt, daß er so durchgeführt wird, daß die Molzahlen und die Molarten der in der flüssigen Mischphase vorhandenen Stoffe unverändert erhalten bleiben. Man gelangt somit, was den Eintritt von Reaktionen zwischen den Komponenten betrifft, zu den gleichen Ergebnissen, die vorstehend abgeleitet wurden. Ein Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger Stoffe wird von Planck nicht erörtert. Wenn man aber eine gegebene flüssige Mischphase durch Erhöhung der Temperatur unter Konstanthaltung des von ihr eingenommenen Volumens in eine ideale Gasphase überführt, so sieht man, daß die Komponenten A und B mit den gegebenen Molzahlen n_1 und n_2 in dieser Gasphase Teildrucke ausüben, deren Werte nicht nur von den Molzahlen, sondern auch von den Molvolumina der flüssigen Stoffe abhängen. Auch der Planck'sche Idealprozeß führt somit zu dem Ergebnis, daß man einen Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina der Komponenten auf die resultierenden Dampfdruckkurven zu erwarten hat.

Es ist nicht ohne Interesse, sich einmal zu überlegen, zu was für Folgerungen man gelangen würde, wenn eine Verschiedenheit der Molvolumina keinen Einfluß auf die Verdünnungsentropien haben würde. Dies würde bedeuten, daß man bei der Vermischung einer gegebenen Anzahl von Molen je zweier Stoffe, die man sich mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden und Stempeln reversibel durchgeführt denken kann, unabhängig von den Volumina des Anfangs- und Endzustandes stets die gleichen Arbeitsbeträge gewinnen könnte. Im Sinne der statistischen Mechanik würde folgen, daß bei konstanter Energie die Entropieänderungen der Stoffe nicht durch die von ihnen eingenommenen Anfangs- und Endvolumina gegeben sind, sondern durch das Verhältnis der Anfangsmolzahlen zur Gesamtmolzahl. Beide Folgerungen erscheinen wenig wahrscheinlich. Auf jeden Fall darf betont werden, daß für die Notwendigkeit eines solchen Ergebnisses bis heute keine theoretische Begründung gegeben ist, sondern daß man bisher an diesem Problem vorbeigegangen ist.

Da nun andererseits aber, worauf ich in meinen Arbeiten schon seit 1936[9]) hingewiesen habe, die experimentelle Erfahrung zwar einen Einfluß einer Verschiedenheit der Molvolumina — aber doch nur einen verhältnismäßig geringen — erkennen läßt, wird man den hier gezogenen Folgerungen bis zur völligen Klärung mit Vorsicht gegenüberstehen müssen. Ich meinerseits bin nach meinem Studium der bisher untersuchten Fälle geneigt, anzunehmen, daß die bestehende Unstimmigkeit sich zu einem erheblichen Teil dadurch wird erklären lassen, daß die Vermi-

[6]) H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie (Dresden und Leipzig 1941), 134.

[7]) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik (Berlin 1930), 224ff.

[8]) K. Fredenhagen und E. Tramitz, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 332ff. (1940).

[9]) K. Fredenhagen, Ann. Chemie **523**, 30 (1936).

schung der Stoffe mit verschiedenen Molvolumina nicht wie bei der Ableitung der obigen Formeln vorausgesetzt wird, ohne Wärmetönung erfolgt, sondern daß hierbei stets unberücksichtigte Mischungswärmen in solchen Beträgen auftreten, daß die durch sie bedingten Dampfdruckänderungen ausreichen, um die Einflüsse der Verschiedenheit der Molvolumina weitgehend zu kompensieren. Wenn dies nicht der Fall wäre, so müßten die angeführten theoretischen Überlegungen noch irgendeine unbekannte und von mir nicht berücksichtigte Lücke haben. Wie schon a. a. O. dargelegt, habe ich eine solche Lücke nicht gefunden, noch haben mich Fachgenossen auf eine solche hinweisen können. Auf jeden Fall können wir feststellen, daß Einflüsse einer Verschiedenheit der Molvolumina stets in dem Sinne wirken würden, daß die Dampfdruckkurven die Ordinatenachse unter einem anderen Winkel schneiden müßten als die Raoult'sche Gerade.

Aber auch wenn wir die Frage des Volumeinflusses noch nicht als völlig geklärt ansehen, so kann doch festgestellt werden, daß die Theorie den Schluß, daß die Dampfdruckkurven binärer Systeme mit zunehmender Verdünnung stets eine Annäherung an das Raoult'sche Gesetz zeigen müßten, keineswegs rechtfertigt, sondern daß schon bei gasförmigen Systemen Fälle vorliegen, in denen sich einwandfrei nachweisen läßt, daß solche Annäherungen nicht stattfinden. Bei flüssigen Systemen, bei denen man außer von dem etwaigen Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina noch stets mit dem Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte rechnen muß, aber wird man eine solche Annäherung noch weniger als unbedingt notwendig erwarten können.

Wir wollen nunmehr prüfen, ob etwa die Ergebnisse der experimentellen Erfahrung zu dem Schluß zwingen, daß eine solche Annäherung trotzdem bei allen Systemen vorhanden sein müsse. Daß diese Folgerung in ihrer Allgemeinheit selbst für gasförmige Systeme nicht zutrifft, zeigen die vielen gemessenen Gasgleichgewichte. Es ist bekannt, daß wir die resultierenden Teildrucke der Komponenten nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen können, wobei wir zu Ergebnissen gelangen, wie sie für Reaktionen in den Verhältnissen 1:1 und 2:1 in den Fig. 1 und 2 dargestellt sind. Wir müssen also noch untersuchen, was für Folgerungen wir aus den Messungen zu ziehen haben, die an flüssigen Systemen vorliegen. Hier ist zunächst hervorzuheben, daß direkte Dampfdruckmessungen nur in verhältnismäßig wenigen Fällen durchgeführt sind, auf die wir später zu sprechen kommen werden. Die Mehrzahl der vorhandenen Untersuchungen betrifft Messungen von Siedepunktserhöhungen und Gefrierpunktserniedrigungen. Um aus diesen einwandfreie Folgerungen ziehen zu können, müßten die Verdampfungs- bzw. Schmelzwärmen der Stoffe genau bestimmt sein. Es ist aber bekannt, daß die Verdampfungs- und Schmelzwärmen nur für die wenigsten Stoffe direkt bestimmt sind und daß die Mehrzahl der vorliegenden Werte erst aus Siedepunktserhöhungen und Gefrierpunktserniedrigungen berechnet ist. Hierbei ergeben sich, wie die kritischen Zusammenstellungen[10]) der betreffenden Werte zeigen, so erhebliche Abweichungen zwischen den direkt gemessenen und den aus kryoskopischen und ebullioskopischen Konstanten berechneten Werten, daß man auf einer solchen Grundlage kaum einen einwandfreien Schluß über die Allgemeingültigkeit des Raoult'schen Gesetzes ziehen kann. Diese Feststellung schließt keineswegs aus, daß derartige Messungen richtige oder doch angenähert richtige Molekulargewichtsbestimmungen ergeben, aber dies berechtigt keineswegs zu dem Schluß, daß eine strenge asymptotische Annäherung an die Raoult'sche Gerade vorhanden sein müsse. Einige der vorliegenden Messungen, wie sie z. B. von W. Hückel[11]) durchgeführt sind, zeigen zudem, daß eine ganze Anzahl von Systemen, und zwar ohne daß man annehmen kann, daß die eine der Komponenten als Doppel- oder Mehrfachmoleküle vorliegen könnte, ganz erhebliche Abweichungen zeigen. Wenn man weiter die in großer Anzahl gemessenen Erstarrungsdiagramme binärer Systeme auszuwerten versucht, so ist bekannt, daß die Mehrzahl der binären Metallsysteme schon in den verdünntesten Lösungen Abweichungen von der Raoult'schen Geraden aufweisen. Am genauesten untersucht sind die wässerigen Lösungen. Ich verweise hier auf die sehr sorgfältigen kritischen Zusammenfassungen von J. Lange[12]), als deren Ergebnis man feststellen kann, daß die Mehrzahl der untersuchten 1,1-wertigen Elektrolyte und noch stärker die mehrwertigen schon in geringen Konzentrationen Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz zeigen[13]).

[10]) Siehe z. B. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

[11]) W. Hückel, Ann. Chemie **518**, 184 (1935).

[12]) J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 329 (1938) und **188**, 284 (1941).

[13]) Ich möchte jedoch nicht unerwähnt lassen, daß ich mich mit der Deutung, die J. Lange den vorhandenen Abweichungen gibt, nicht befreunden kann. Ich bin zudem der Ansicht, daß es wünschenswert wäre, die Untersuchungen nicht auf verdünnte Lösungen zu beschränken, sondern gerade auf konzen-

Man muß überdies auch im Auge behalten, daß mit der Konzentration Null auch die Dampfdruckänderungen, Siedepunktserhöhungen und Gefrierpunktserniedrigungen Null werden und daß, da alle Meßmethoden mit gewissen Ablesefehlern behaftet sind, die Fehlerbreiten der Messungen mit abnehmender Konzentration zunehmen. Messungen bei sehr geringen Konzentrationen sind daher vielfach mit ganz erheblichen Fehlerbreiten behaftet und nur mit Vorsicht zu verwerten. Ich würde es daher für wünschenswert halten, wenn einmal ähnlich den verdienstvollen Arbeiten von J. Lange über wässerige Lösungen eine kritische Untersuchung der bei anderen Systemen vorliegenden Messungen gegeben würde.

Wir wollen nunmehr den Verlauf einiger gemessener Dampfdruckkurven ausführlicher besprechen, und zwar aus dem Grunde, weil sich an einem speziellen Beispiel am besten die hier vorliegenden Verhältnisse erläutern lassen, und weil sich hierbei zugleich zeigt, wie auch anerkannte und vorsichtige Forscher auf Grund der Ansicht, daß das Raoult'sche Gesetz in verdünnten Lösungen streng gültig sein müsse, zu Fehlschlüssen gelangen können. P. C. Smith und E. W. Engel[14]) haben den Verlauf der Teildruckkurven des Systems Heptan-Äthylalkohol bei den Temperaturen 30°, 50° und 70° gemessen. Die bei den Temperaturen 70° und 50° erhaltenen Werte sind in den Fig. 3 und 4 wiedergegeben. Da es sich bei den hier zu erörternden Fragen um Änderungen der Dampfdrucke mit dem Mischungsverhältnis handelt, sind die Sättigungsdrucke der reinen Stoffe bei den jeweiligen Versuchstemperaturen gleich 1 gesetzt, wobei jedoch bei den p_0-Werten jeweils die Größe der Sättigungsdrucke in mm Hg angegeben ist. Diese Art der Darstellung ermöglicht am besten einen Vergleich der Dampfdruckkurven der beiden Komponenten. In den Figuren sind mit Kreuzen die Dampfdrucke des Äthanols, mit Kreisen die des Heptans

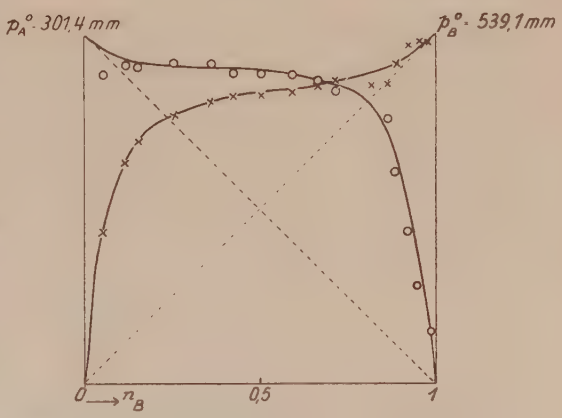

Fig. 3. Relative Teildruckkurven des Systems Heptan (A)-Äthanol (B) bei 70° C.

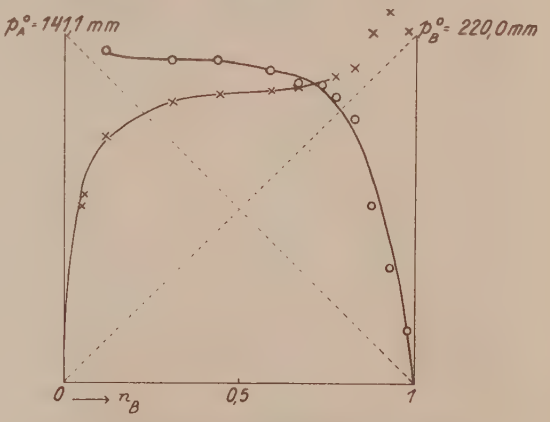

Fig. 4. Relative Teildruckkurven des Systems Heptan (A)-Äthanol (B) bei 50° C.

eingezeichnet. Betrachten wir zunächst die bei 70° für Äthanol gemessenen Werte, so kann man, wenn man von der Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes überzeugt ist, durch die anfangs zwar sehr unregelmäßig liegenden Meßpunkte die eingezeichnete Kurve hindurchlegen, und hierin sogar, wie z. B. H. Ulich[15]), eine Bestätigung des Raoult'schen Gesetzes im Gebiet geringer Konzentrationen des zweiten Stoffes erblicken. Vergleicht man aber die bei 50° von denselben Autoren gemessenen und in Fig. 4 dargestellten Werte, so sieht man, daß dies nicht zulässig ist. Die Meßpunkte der Alkoholdampfdrucke bei dieser Temperatur liegen eindeutig oberhalb der Dampfdrucke des reinen Alkohols, was natürlich unmöglich ist. Da die Autoren aber ausdrücklich

trierte und möglichst über das ganze jeweils zugängliche Mischungsgebiet auszudehnen. Alle vorhandenen Wechselwirkungen, sei es zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel, sei es zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und ihren Zerfallsprodukten untereinander hängen von ihren Volumkonzentrationen ab und müssen sich mit zunehmender Konzentration stärker bemerkbar machen. Aus dem Verlauf der Abweichungen bei größeren Konzentrationen wird man daher vielfach viel deutlicher zu erkennen vermögen, auf was für physikalische und chemische Vorgänge die Abweichungen zurückzuführen sind, als dies bei verdünnten Lösungen der Fall ist.

[14]) C. P. Smyth und E. W. Engel, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2624 (1929).

[15]) H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie (Dresden und Leipzig 1941), 136, 138.

hervorheben, daß sie diese Ergebnisse bei wiederholten Messungen bestätigt gefunden hätten, und da die von den gleichen Autoren bei 30° gemessenen Werte noch größere Abweichungen in gleicher Richtung zeigen, muß die Unstimmigkeit in der Meßmethode selbst liegen. Die Autoren haben das System sieden lassen, die Dampfphase kondensiert und aus der Zusammensetzung des Kondensats auf eine gleiche Zusammensetzung der Dampfphase geschlossen. Dieser Schluß setzt voraus, daß die Dampfphase im steten Gleichgewicht mit der gegebenen Flüssigkeitsphase steht und daß beim Sieden und Kondensieren keine Konzentrationsverschiebungen auftreten. Diese Voraussetzung braucht keineswegs erfüllt zu sein, und wenn die Komponenten aus der Flüssigkeitsphase mit verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeiten entweichen würden, so könnte hierin eine Erklärung für die theoretisch unmöglichen Meßwerte liegen. Die bei Äthanol angenommenen Dampfdrucke sind also offensichtlich mit solchen Fehlern behaftet, daß man aus ihnen keine quantitativen Schlüsse ziehen kann. Aber auch bei den Heptankurven scheint der Schluß, daß eine asymptotische Annäherung vorliege, nicht hinreichend berechtigt zu sein. Man kann bestenfalls sagen, daß in Anbetracht der vorhandenen Meßfehler die Lage der Meßpunkte eine asymptotische Annäherungskurve zwar noch als möglich erscheinen läßt, aber keineswegs als notwendig. Wir haben es aus diesem Grunde auch unterlassen, in der Fig. 4 den Verlauf der Dampfdruckkurven bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse durchzuführen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Mehrzahl der bisher untersuchten Dampfdruckkurven, und es dürften nur wenige Meßreihen vorliegen, deren Verlauf mit Sicherheit zu einer asymptotischen Annäherung führt.

Nach den soeben gegebenen Darlegungen wollen wir noch einmal die Teildruckkurven der Fig. 2 betrachten. Die p_B-Kurve für die Massenwirkungskonstante $K = 1$ zeigt bis zu erheblichen Konzentrationen des zweiten Stoffes hinauf nur verhältnismäßig geringe Abweichungen von der Raoult'schen Geraden. Ohne Kenntnis der wahren Zusammenhänge würde man wahrscheinlich Meßfehler annehmen und beide Kurven als in diesem Gebiet zusammenfallend ansehen. In Wahrheit aber findet keine asymptotische Annäherung statt, sondern die p_B-Kurve schneidet die Ordinate unter einem anderen Winkel als die Raoult'sche Gerade. Mir scheint überhaupt, daß man die Entscheidung, ob eine gemessene Dampfdruckkurve sich der Raoult'schen Geraden asymptotisch nähert, nur dann exakt geben kann, wenn die Gleichungen der Dampfdruckkurven als Funktionen des Mischungsverhältnisses und der eintretenden spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gegeben sind und man aus diesen Gleichungen ableiten kann, ob eine asymptotische Annäherung stattfindet oder nicht.

Überdies aber möchte ich aussprechen, daß mir die ganze Frage überhaupt keine praktische Bedeutung zu haben scheint und nur dadurch entstanden sein dürfte, weil es in der Tat überraschend und staunenswert ist, in wieviel Fällen man die direkt oder indirekt gemessenen Dampfdruckänderungen für Zwecke der Molekulargewichtsbestimmungen mit einer immerhin ausreichenden Genauigkeit verwenden kann. Solange aber der Sachverhalt der ist, daß man hierbei im Sinne von Staverman von einem „Wunder" sprechen muß und nicht exakt anzugeben vermag, aus welchen Gründen die Teildruckkurven einen gegebenen Verlauf nehmen, wird man gut tun, das scheinbar vorliegende „Wunder" nicht zu einem Dogmenglauben zu erheben, der dann nur zu leicht zu Schlüssen veranlaßt, die einer strengen Kritik nicht standhalten. Soweit ich die Sachlage überblicke, lassen sich zwar eine ganze Reihe von Vermischungsbedingungen angeben, welche zu einer asymptotischen Annäherung an die Raoult'sche Gerade führen, aber weder die Ergebnisse der Theorie noch die der praktischen Erfahrung berechtigen zu dem Schluß, daß eine solche asymptotische Annäherung bei allen binären Systemen vorliegen müsse.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Aufgaben und Aufbau einer Theorie der Zweistoffsysteme." Von Karl Fredenhagen und Ellen Tramitz (Greifswald), Kolloid-Zeitschrift Band 99, Heft 1 (1942):

Die Formeln (35a) und (35b) auf Seite 66 der genannten Arbeit sind falsch. Wie sich aus den Formeln (34a) und (34b) ohne weiteres ergibt und wie auch in einer früheren Arbeit [Z. physik. Chem., Abt. B 46, 345 (1940)] ausgeführt, müssen die Formeln lauten:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{1 - \frac{n_A - n_3}{1 - n_3}}{1} = \frac{n_B}{1 - n_3} \qquad (35\,a)$$

$$\frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = \frac{1 - \frac{n_B - n_3}{1 - n_3}}{1} = \frac{n_A}{1 - n_3} \qquad (35\,b)$$

Das gleiche Versehen liegt bei den Gleichungen (37a) und (37b) vor. Aus den Gleichungen (36a) und (36b) ergibt sich in analoger Weise:

$$P_{A\,(th.)} = P_A^0 - P_A = \frac{n_B}{1 - n_3} P_A^{0\,(th.)} \qquad (37\,a)$$

$$PP_{B\,(th.)} = P_B^0 - P_B = \frac{n_A}{1 - n_3} \cdot P_B^{0\,(th.)} \qquad (37\,b)$$

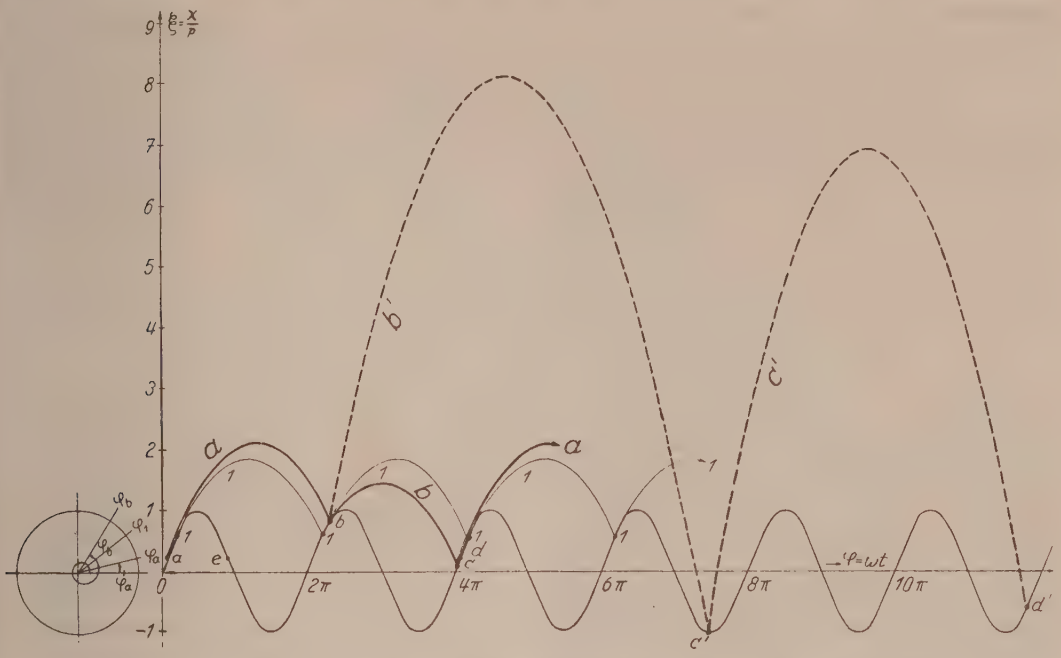

Fig. 15. Wurfhöhen $\left(\xi = \frac{x}{r}\right)$ und Wurfzeiten ($\psi = \omega t$) einer Kugel in der Schwingmühle.

laufend würden neue Stöße entstehen, immer stärker und immer seltener. Doch erübrigt es sich, diesem Vorgang weiter nachzugehen, weil er infolge Dämpfung nicht zur Ausbildung kommen kann.

Wurfhöhe und Stoßbedingung hängen auch bei unelastischem Stoß sehr von der Abwurflage ab. Beispielsweise ist die Parabel *r* so berechnet, daß die Stoßlage mit der Abwurflage übereinstimmt, also sich immer derselbe Stoß nach einer Umdrehung wiederholt („Resonanzstoß" nach Bachmann).

b) Wirksamkeit und Häufigkeit der Stöße. Die Wirksamkeit eines Stoßes hängt nicht nur von der Fallhöhe, sondern auch von der Gegengeschwindigkeit v_G des Mahlgefäßes ab. Tabelle 6 zeigt die Berechnung der relativen Stoßgeschwindigkeit v_S, ferner die Stoßwucht $W = \frac{m}{2} v_S^2$ für eine Kugel von der Masse[3]) $m = 1{,}8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{psk}^2}{\text{cm}}$ bei Stoß gegen die Gefäßwand und die nach Gl. (4, 5) auf Seite 292/293 berechnete Druckspannung σ_0.

Man beachte bei den unelastischen Stößen (Tabelle 6) die untereinander fast gleichen Wirkungen *a* und *b*, die abwechselnd auftreten, so daß auf jede Umdrehung ein Stoß kommt. Wesentlich dieselbe Wirkung würden die Resonanzstöße *r* oder sonstige sich einstellende unelastische Stoßfolgen aufweisen.

Tabelle 6 zeigt noch den Anfang ($a, b', c' \ldots$) einer Wurfreihe mit vollkommen elastischen Stößen, die unbegrenzt an Stärke zunehmen würden. Doch entnimmt man, daß die ersten Stöße trotz starken Anwachsens der Wurfhöhe nur eine bescheidene Spannungserhöhung ergeben, und nur bei 5 Umdrehungen zwei Stöße liefern.

Neben den Stößen gegen die Gefäßwand kommen noch Stöße zwischen den Kugeln vor, deren Wirkung den Wandstößen ähnlich zu achten ist, solange eine der Kugeln auf der Schwingkreisbewegung geführt wird. Dieser Fall trifft vorwiegend zu, da im wesentlichen immer die ganze Füllung wie ein Haufen geworfen wird, wobei nur geringfügige Auflockerung eintritt. So sind alle Kugeln in gleicher Weise wirksam. Treffen sich dagegen zwei Kugeln im Wurf mit der Relativgeschwindigkeit v_r, so ist ihre Stoßwucht nur $\frac{1}{4} m v_r^2 \left(\text{nicht } \frac{1}{2} m v_r^2\right)$, also unmittelbar geringer als beim Randstoß, kann aber eine erhöhte Randwucht zur weiteren Folge haben.

[3]) p (sprich pond) = 981 dyn.

48 Stunden erhitzten Au- und Ag-Platten entspricht auch eine bestimmte T. B. G.

4. In einer meiner früheren Arbeiten[2]) habe ich festgestellt, daß die verschieden lange Zeit bis zu einer höheren Temperatur — 700° — erhitzten $CaCO_3$-Pulver zuerst eine niedrigere und erst später eine heraufgesetzte Dissoziationstemperatur besitzen. Die zuerst beobachtete Erniedrigung der Dissoziationstemperatur steht im Zusammenhang mit dem Überhitzen der Realkristallsysteme, d. i. das schnelle Erhitzen derselben bei einer höheren Temperatur, bei welcher es kein Gleichgewichtssystem mehr vorstellt.

Ein überhitztes Realkristallsystem muß auch zuerst eine Erniedrigung der T. B. G. zeigen. Der Übergang eines Verwachsungskonglomerats, der einer niedrigeren Temperatur entspricht, zum Verwachsungskonglomerat der entsprechenden höheren Temperatur muß zuerst mit einer Entfernung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Realkristallsystems von ihrem „Gleichgewichtszustande" beginnen[3]). Die durcheinandergebrachten, oberflächlich liegenden Bestandteile müssen bei einer niedrigeren Temperatur sichtbar nach der ersten und zweiten Art grau zu glühen beginnen.

Die Versuche zur Prüfung dieser Folgerung für Metallsysteme wurden auf folgende Weise ausgeführt.

Die Au- und Ag-Platten wurden zuerst 22 Stunden lang auf 320° erhitzt und dann 5 Minuten in einen elektrischen Ofen mit einer Temperatur von 800° gestellt. Nach der Bestimmung der T. B. G. wurden die Platten wieder 22 Stunden lang auf 320° erhitzt, dann 15 Minuten in dem zweiten elektrischen Ofen, der ebenfalls auf 800° erhitzt war, gebracht und die T. B. G. wieder bestimmt. Diese Erhitzungen wurden mehrmals wiederholt, indem man die Zeit der Erhitzungen in dem auf 800° erhitzten Ofen immer verlängerte und nach jeder von diesen Erhitzungen die T.B.G. der Metallplatten bestimmt.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I angegeben und in der Fig. 1 graphisch dargestellt.

Ähnliche Untersuchungen mit Salzkristallsystemen — $CaCO_3$, $BaCO_3$, CaF_2 und Steinsalzkristallen habe ich bereits vor 3 Jahren ausgeführt[2]).

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse über die Veränderung der T. B. G. bzw. T. B. Th. der Metallsysteme stellen den zehnten von mir gefundenen Beweis meiner Annahme dar, daß der

[2]) D. Balarew, Kolloid-Z. **88**, 166 (1939).
[3]) D. Balarew, Kolloid-Z. im Druck.

Tabelle I.

Dauer des zweiten Erhitzens (800°)	T. B. G. in Graden Au	Ag
5 Minuten	324 schwach	345 sehr schwach
15 „	310 „	334 „ „
30 „	294 „	314 schwach
1 Stunde	300 „	310 „
2 „	314 „	310 „
4 „	314 „	324 „
10 „	320 „	334 „
24 „	322 „	340 „

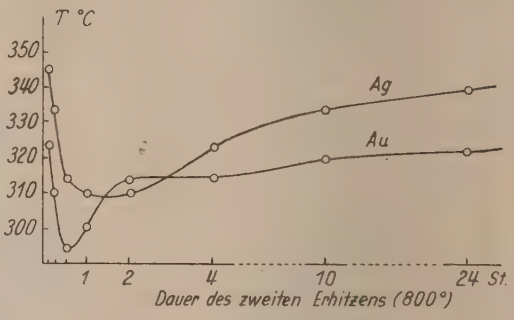

Fig. 1

disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat, da man alle diese Veränderungen nur mit Hilfe der Annahme erklären kann, daß jeder Temperatur ein definiertes Verwachsungskonglomerat entspricht, bei dem das System Metallstücke—Umgebung thermodynamisch stabil ist.

Die Bestimmung der T. B. G. wurde nach derselben Methode wie bei meinen früheren Untersuchungen ausgeführt. Damit die Teile des Apparats, mit welchem man arbeitet, nicht selbst grauglühen, wurden alle inneren Teile des Apparats vorher 48 Stunden lang in einem großen elektrischen Ofen auf 340° erhitzt. Außerdem wurde, damit eine möglichst gleich hohe Erhitzung des Glasgefäßes, in welchem sich die Metallplatten befinden, und der Metallplatten selbst stattfindet, auf den Boden des Glasgefäßes eine dünne Schicht von Silberpulver (zuvor 48 Stunden lang auf 320° erhitzt) geschüttet und über diese Schicht die Platte vorsichtig gelegt. Das Glasgefäß, in welchem die Platten erhitzt wurden, war dabei mit einem kleinen Uhrglas, das eine Öffnung für das Pyrometer hatte, bedeckt. Außerdem wurde in der Mitte der beiden Platten bei ihrer Bearbeitung je eine Vertiefung vorgesehen, in welche das abgeschmolzene Ende des Schutzröhrchens des Pyrometers genau hineinpaßt.

Zusammenfassung.

Durch Bestimmung der Temperatur des Beginns des Grauglühens, die gleich der Temperatur des Beginns der Thermolumineszenz bei verschieden behandelten Au- und Ag-Metallplatten ist, wurde der zehnte meiner Beweise gefunden, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat.

Außerdem wurde nochmals bewiesen, daß bei jeder Bearbeitung eines Realkristallsystems, in diesem Falle speziell durch Erhitzung und Kaltbearbeitung, die Veränderungen in dem System von seinen oberflächlich liegenden Bestandteilen ausgehen.

Aus dem Dänischen Zucker-Forschungsinstitut, Kopenhagen (Dänemark).

Über Filtrationsuntersuchungen, III.[1])

Indirekte Methoden der Filtrationsuntersuchung bei Filterhilfsmitteln.

Von A. Brieghel-Müller (Kopenhagen, Dänemark).

NB. Die Zahlen bei den Literaturhinweisen in dieser Arbeit beziehen sich auf das bei Gelegenheit der Arbeit „Die Entwicklung und der jetzige Stand der Theorie der Filtration von Suspensionen" abgedruckte Literaturverzeichnis [Kolloid-Z. **92**, 285 (1940)]. Die Bezifferung der Formeln ist eine Fortsetzung derjenigen aus demselben Artikel.

Allgemeines.

In einem früheren Artikel[2]) wurde gezeigt, daß zwischen Durchlässigkeit und Filtrierfähigkeit von Filterhilfsmitteln, auf trübe Suspensionsmittel bezogen, kein notwendiger Zusammenhang besteht. Die Filtrierfähigkeit wird hier auf die bei Klarfiltration erreichte Durchflußgeschwindigkeit bezogen. Andererseits besteht zwischen Klärfähigkeit und Dispersionsgrad eine natürliche Parallelität, welche der Durchlässigkeit entgegengesetzt verläuft.

Wenn wir die Wirkungsweise der Filterhilfsmittel derart auffassen wollen, daß die Verunreinigungen nur durch Siebwirkung von der Filterunterlage ferngehalten werden sollen, dann muß sich eine gewisse maximale Porenweite für die Filterhilfsmittel ergeben, wie etwa aus den Ausführungen von Hixon (28) ersichtlich ist. Nun hat es sich aber gezeigt, daß verschiedene Filtermaterialien mit annähernd gleicher Porenweite sich in bezug auf die Filtrationsverbesserung sehr verschieden auswirken können. Es müssen also wahrscheinlich noch andere Eigenschaften wie die bloße Durchlässigkeit bestimmend für die Filtrierfähigkeit sein.

Aus dieser Problemstellung erhellt schon die Notwendigkeit, die Filtrationsuntersuchungen durch indirekte Methoden zu ergänzen, die über die Beschaffung von geeigneten Filterhilfsmitteln Auskunft geben können. Solche Methoden sind in der Literatur mehrfach erörtert worden; genannt sei besonders die Arbeit von Krczil (61) und die früher besprochene Arbeit von Olin und Mitarbeitern (27). Eine Veröffentlichung über dieses Thema liegt auch von seiten des Verfassers vor (48). Als indirekte Methoden kommen hiernach besonders folgende in Frage: Bestimmung der Kornzusammensetzung, Sedimentvolumen, Oberflächenentwicklung und Adsorption.

Diese Begriffe sind einander zwar nahe verwandt, jedoch liegt in der aufgeführten Reihenfolge ein Gang von mechanischen zu chemischen Einflüssen. Die Bedeutung der Kornzusammensetzung für die Durchlässigkeit ist z. B. durch die Arbeiten von Zunker (37) ziemlich festgestellt. Die Größe der Siebwirkung wird ebenfalls überwiegend von der Kornzusammensetzung bestimmt. Andererseits besteht, besonders in bezug auf Kieselgur, bis jetzt eine ziemliche Unsicherheit über die möglichen Adsorptionswirkungen. Man findet meistens die Ansicht vertreten, daß die tatsächliche Klärwirkung bei Kieselguren, deren Porengröße den Dispersionsgrad der Verunreinigungen weit überschreitet, durch Adsorption zu erklären ist. Gegen diese Auffassung spricht, wie von Krczil hervorgehoben, daß direkte Adsorptionsversuche mit Kieselgur häufig negativ ausfallen.

Es ist hierbei zu bemerken, daß eigentliche Adsorption im engeren Sinne molekular- bzw. kolloiddisperse Adsorbenda voraussetzt. Bei den meisten Klärfiltrationen kommt dagegen insbesondere die Entfernung grobdisperser Verunreinigungen in Frage. Insofern eine Siebwirkung wegen der Porengröße des Filterhilfsmittels nicht in hinreichendem Umfange zustande kommen kann,

[1]) Brieghel-Müller, Über Filtrationsuntersuchungen, I—II: Kolloid-Z. **93**, 297 (1940); **95**, 82 (1941).

[2]) Brieghel-Müller, Kolloid-Z. **95**, 94 (1941).

bezeichnet man eine mögliche zusätzliche Wirkung besser als Adhäsion. Hierdurch wird zum Ausdruck gebracht, daß eine derartige Wirkung nicht in erster Linie durch Valenzkräfte bedingt zu sein braucht, vielmehr einer rein mechanischen Erklärung zugänglich ist. Auf dem Hintergrunde einer solchen Auffassung wird die Bedeutung der Begriffe Sedimentvolumen und Oberflächenentwicklung besonders klar, da auf Grund derselben die wesentlichen Voraussetzungen für eine Adhäsion gegeben sind.

Zufolge der obigen Begriffsbestimmungen können wir uns folgende Vorstellungen über den Mechanismus der Kuchenbildung bei der Klärfiltration machen: Wenn wir ein Filterhilfsmittel verwenden, dessen Porenweite hinreichend klein ist, um eine reine Siebwirkung zu ermöglichen, dann ist ein glatter Filtrationsverlauf nach dem Sperry-Gesetz möglich, aber die f'-Werte[3]) und der Verbrauch an Filterhilfsmitteln werden im allgemeinen hoch ausfallen. Ein derartiges Filterhilfsmittel ist z. B. im gefällten $CaCO_3$ gegeben. Ist die Porenweite größer, so daß keine eigentliche Siebwirkung auftreten kann, so werden wohl die anfänglichen f'-Werte erniedrigt, aber die Klärwirkung in Frage gestellt, was sich in den ersten Stadien der Filtration als Trüblauf, in den späteren als „scouring" äußern kann. Als extremes Beispiel können hier kleine Glaskugeln auf einem dichten Gewebe dienen. Bei genügender Oberflächenentfaltung und Sedimentvolumen (bei großem Sedimentvolumen erniedrigen sich die Anforderungen an die Zusatzmenge, nach Gewicht gerechnet) können bessere Bedingungen für die Adhäsion geschaffen werden. Ein „scouring-effect" wird jedoch auch in diesem Fall durch Steigerung der absoluten Durchflußgeschwindigkeit eintreten können, was sich in einer konvexen $f(v)$—v-Kurve zu erkennen gibt. Eine praktische Abhilfe ist hier oft durch Vergrößerung der Porenweite der Unterlage möglich. Wenn dazu die Bedingungen für eine Adsorption bzw. Koagulation der kolloiden Partikeln gegeben sind, werden natürlich weitere Möglichkeiten für eine „scouring"-freie Filtration entstehen.

Im folgenden soll über einige Untersuchungen berichtet werden, durch welche für die in den Filtrationsversuchen der vorigen Abschnitte benutzten Filterhilfsmittel ein Vergleich der gefundenen Filtrationseigenschaften mit den aus den indirekten Methoden hervorgehenden Merkmalen ermöglicht werden soll. In methodischer Beziehung hat diese Versuchsserie zu keiner wesentlichen Neuerung Veranlassung gegeben.

Kornzusammensetzung.

Für diese Bestimmung wurde die Pipettenmethode von A. H. M. Andreasen (42) benutzt. Auf eine Beschreibung der Methode soll hier verzichtet werden. Die Materialien wurden in ca. 1 proz. wässeriger Suspension sedimentiert, wobei gewöhnlich kein Peptisator zugesetzt wurde, weil eben die Kornzusammensetzung im suspendierten Zustande für die Filtration ausschlaggebend ist. Allerdings würde diese Betrachtung eigentlich eine zusätzliche Untersuchung der Substanzen in Zuckerlösung notwendig machen, weil Zucker bekanntlich peptisierende Eigenschaften besitzt. Von einer solchen Untersuchung mußte indessen aus praktischen Gründen abgesehen werden.

Die gefundenen Charakteristiken C (k) für die verschiedenen Substanzen sind in Fig. 40 wiedergegeben. Die Abszisse ist hier logarithmisch gewählt. Zur Berechnung der Korngrößen wurde das spez. Gewicht der Materialien durchweg zu 2,1 angenommen. Um ein leicht zugängliches Maß der mittleren Korngröße zu erhalten, haben wir die Definition dieser Größe so gewählt, daß hierdurch diejenige Korngröße bezeichnet wird, um welche herum sich die Stoffmenge in zwei gleich große Gewichtsanteile trennen läßt. Diese Größe ist aus der Kennlinie für die Ordinate 50 Proz. leicht zu entnehmen. Es ist klar, daß wir auf diese Weise nicht wie bei der Mittelwertsbildung von Zunker (37):

$$\frac{1}{d_m} = \Sigma \frac{\Delta g}{d},$$

wo d_m die mittlere Korngröße und Δg die zur Korngröße d gehörigen Gewichtsanteile bedeuten, gleichzeitig ein reziprokes Maß der spez. Oberfläche erhalten. Ein solches Maß würde indessen bei Kieselgur wegen der Kompliziertheit der Partikelformen auch nicht genügen.

Weiter wollen wir für die Gleichförmigkeit der Körnung einen einfachen Begriff einführen. Zu diesem Zwecke kann der Unterschied der mittleren Korngrößen der feineren und der gröberen Hälfte benutzt werden. Bei der logarithmischen Gestaltung der graphischen Darstellung entspricht dieser Unterschied einfach dem linearen Abstand zwischen den den Ordinaten 25 und 75 Proz. zugehörigen Abszissen und ist vom absoluten Wert der Mittelkorngröße unabhängig. Für zahlenmäßige Angaben ist jedoch das prozentuale Verhältnis günstiger, also

$$\text{Gleichförmigkeit} = \frac{\text{mittl. Korngröße d. fein. Hälfte}}{\text{mittl. Korngröße d. gröb. Hälfte}} \cdot 100.$$

[3]) Zeichen und Dimensionen siehe: Brieghel-Müller, Filtrationsuntersuchungen I, Kolloid-Z. **93**, 303 (1940).

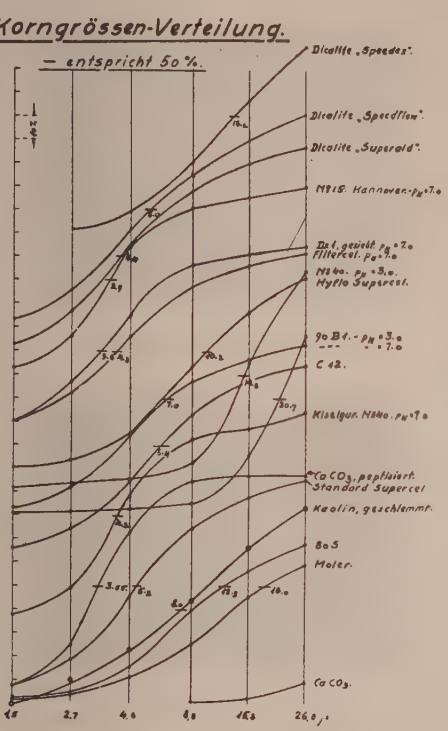

Fig. 40

Der Meßbereich der Gleichförmigkeit ergibt sich somit zu 0—100, wo bei 0 alle Korngrößen in gleichem Ausmaß vertreten sind und bei 100 die Substanz in monodisperser Aufteilung vorliegt.

Diese Begriffsbestimmungen haben natürlich nur bei den meist vorkommenden kontinuierlichen Charakteristiken einen Sinn, und sie ist erst durch die vorzügliche Darstellungsweise von Andreasen (36) ermöglicht worden.

Die Kurven sind, der Übersichtlichkeit halber, gegeneinander senkrecht verschoben. Die jeweilige Lage der Abszissenachse ergibt sich aus der für jede Kurve markierten Lage der Ordinate für 50 Proz.

Sedimentvolumen.

1 g Substanz wurde in einem graduierten Zentrifugenglas mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt und kurze Zeit mit einer Zentrifugalkraft = 1800 × Erdbeschleunigung geschleudert. Nach Ablesung des Sedimentvolumens wurde der Bodensatz wieder aufgerührt und das Sedimentvolumen ohne Schleudern während 2—3 Tage verfolgt. Hierbei durchlaufen, wie auch von Wiegel und Schüller (59) bemerkt worden ist, die Sedimentationskurven zuweilen ein Maximum.

Oberflächenentwicklung.

Die Bestimmung der absoluten spez. Oberfläche bereitet bei Kieselgur bedeutende Schwierigkeiten. Hier kommt wahrscheinlich nur Adsorptionsmessung in Frage, diese führt aber nicht allgemein zum Ziel, weil die Dicke der Adsorptionsschicht nicht bekannt ist, wenigstens bei Farbstoffadsorption. Nach Baly (62) läßt sich mit Metalloxyden mit großer Wahrscheinlichkeit eine monomolekulare Schicht erreichen, durch welche Annahme Baly für sein Gurpräparat eine spez. Oberfläche von $2{,}85 \cdot 10^6$ qcm errechnen konnte. Wenn wir diese Größe nach Zunker auf den mittleren Durchmesser umrechnen, so ergibt sich nur 0,01 μ, woraus sich die früher besprochene Unzulänglichkeit dieser Art der Mittelwertbildung bei Kieselgur ergibt. Wir können auch nicht, wie von Zunker vorgeschlagen, eine empirische Beziehung zum Totalanteil der Körner unter 20 μ benutzen.

In Betracht der Schwierigkeit der Aufgabe haben wir uns auf die Aufnahme von Mikrophotographien beschränkt, wodurch wenigstens eine subjektive Schätzung der Oberflächenverhältnisse möglich wird (Fig. 41—56).

Adsorption.

Versuche in dieser Richtung sind mit Methylenblau, Kongorot, Mastixsuspension und Lezithinemulsion ausgeführt worden. Nach dem Vermischen wurde die Gur abgeschleudert und die nichtadsorbierte Menge kolorimetrisch oder nephelometrisch bestimmt. Bei den Farbstoffen wurde hierbei als Vergleichsflüssigkeit (im Pulfrich-Photometer) eine Blindprobe der Gursuspension benutzt, die gleichzeitig mit dem Farbstoffgemisch zentrifugiert wurde. Bei Mastix und Lezithin waren zwei Blindproben erforderlich, weil der Tyndall-Effekt der reinen Suspension bzw. Emulsion erst nach dem Schleudern zu bestimmen war. Von dem Trübungswert des Adsorptionsgemisches wurde der entsprechende Wert der Blindprobe mit reiner Gursuspension abgezogen.

Bei dem positiven Farbstoff Methylenblau wurde bei neutraler Reaktion gearbeitet, bei der Adsorption von Kongorot aber bei $p_H = 3$, so daß eigentlich die Farbsäure adsorbiert wurde, was wegen der Umladung des Adsorbens möglich war. Methylenblau bei $p_H = 3$ und Kongorot bei neutraler Reaktion zeigten keine Adsorption. Bei Mastix und Lezithin interessierte besonders die Adsorption am Neutralpunkt, weil eine gute Adsorptionsfähigkeit für Kieselgur unter diesen

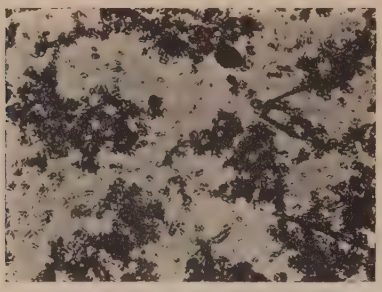

Fig. 41. Dx 1, koaguliert.

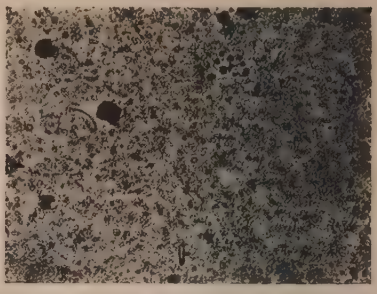

Fig. 42. Dx 1, nicht koaguliert.

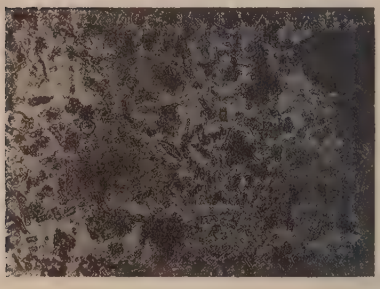

Fig. 43. 80 S (Hannover).

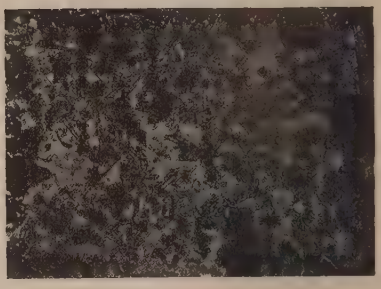

Fig. 44. Dicalite Speedex.

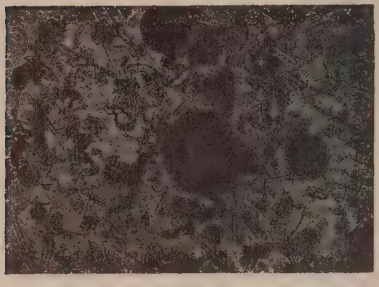

Fig. 45. Hyflo Supercel.

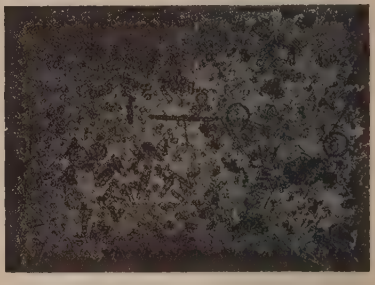

Fig. 46. 12 C (Hannover).

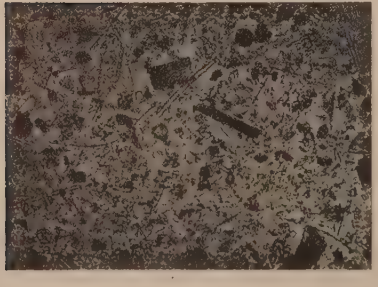

Fig. 47. Dicalite Speedflow.

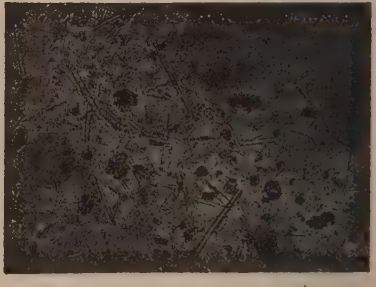

Fig. 48. Standard Supercel.

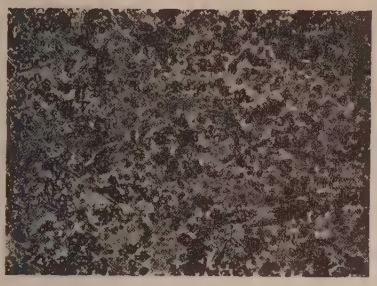

Fig. 49. Kaolin.

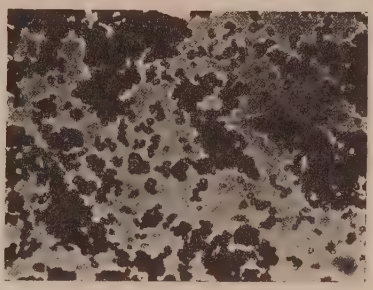

Fig. 50. $CaCO_3$.

Fig. 51. Nr. 15 (Hannover).

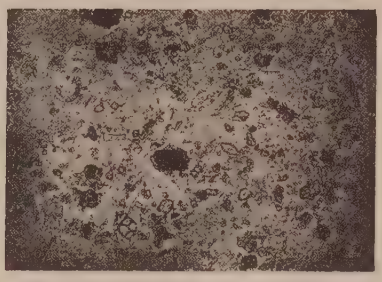

Fig. 52. Dicalite Superaid.

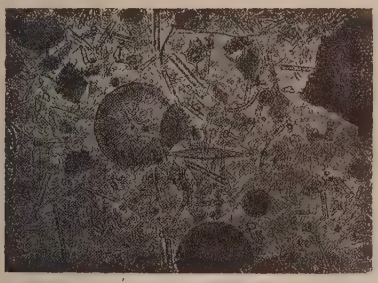

Fig. 53. Filtercel.

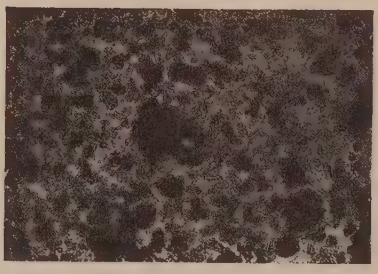

Fig. 54. Moler (dän.).

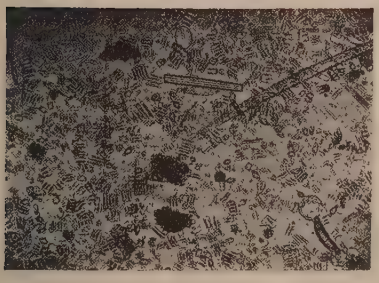

Fig. 55. Dx 1 (dän.).

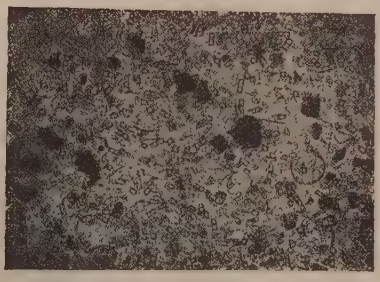

Fig. 56. Östengaard (dän.).

Umständen zuweilen behauptet wird (dieser Stoff wird teilweise zur Entfernung von Olemulsionen aus Wasser benutzt).

Natürlich würde eine Beweisführung für Adsorptionswirkung bei technischen Zuckerlösungen ein besonderes Interesse haben. Leider versagt aber die besprochene Methodik hier, weil die Trübungen der Zuckerlösungen schon durch Zentrifugieren weitgehend entfernt werden. Wegen der bekanntlich negativen Ladungen der Verunreinigungen der Zuckerlösungen sind Rückschlüsse aus den Versuchen mit dem ebenfalls negativ geladenen Mastix mit großer Wahrscheinlichkeit möglich.

Sowohl Mastix wie Lezithin (aus Sojabohnen) wurden aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällt. Der Dispersionsgrad ist bei Lezithin leider nicht sehr gut reproduzierbar und ändert sich schnell beim Altern. Es wurde deshalb hier immer mit frisch bereiteten Dispersionen gearbeitet, und die Trübung des Adsorbendums jedesmal nach dem Schleudern aufs neue bestimmt. Bei Mastix wurde eine schon gealterte, sehr stabile Suspension verwendet. Zur Trübungsbestimmung wurde der Zeiss'sche Trübungsmesser in Verbindung mit dem Pulfrichphotometer benutzt.

Bei den Versuchen, wo Farbstoff adsorbiert wurde, wurde für kleinere Endkonzentrationen die ganze Adsorptionsisotherme aufgenommen. Es zeigte sich hierbei, daß der Kurvenverlauf nur ausnahmsweise durch die bekannte logarithmische Adsorptionsgleichung beschrieben werden konnte. Auf die Wiedergabe soll hier verzichtet werden.

Tabelle XII.

	Mittlere Korngröße μ	Gleichförmigkeit	Sedimentvolumen zentrifugiert	Sedimentvolumen nach 2 Tagen	Adsorbierte prozentuale Menge aus: Methylenblau	Kongorot	Mastix	Lezithin
1. Speedex	13,2	32	3,85	3,2	6,5	12,5		
2. Hyflo	10,2	29	3,95	3,65	9,5	12,5	20	21
3. 80 S	12,3	21	3,85	3,9	3,1	7,0		9,0
4. 12 C	6,4	28,5	4,4	5,15	19,0	44,0		10,5
5. 90 B 1	7,0	9,0	4,3	3,85		7,0	58	7,0
90 p_H 3	20,7	58	4,3	4,05				
6. Speedflow	6,0	28	3,9	3,15	17,0	14,0		
7. Supercel	5,2	37	4,2	3,05	26,5	11,0	33	
8. Superaid	4,4	27,5	3,65	3,05	100	39,0		
9. 40	4,2	46	3,25	4,0	21,5	25,2		14,0
40 p_H 3	14,5	58	3,25	4,15				
10. 15	3,9	43	3,3	3,95	99	25,0		6,0
11. Moler	18,0	13	1,9	2,3	100	7,0		5,0
12. Dx 1	3,6	32	3,95	3,6				
Dx 1 koag. $AlCl_3$			4,15	7,2				
13. Östengaard	4,4	11,7	2,85	2,65				
14. Filtercel	4,3	25	3,8	3,2	99	9,1	35	15,0
15. $CaCO_3$	>30	unbest.	2,1	4,7	0		83	5,2
$CaCO_3$ pept.	3,55	58	2,3	2,0				
16. Kaolin	9,0	25	1,15	2,5	49	9,2	25	3,0
17. Norit			3,8	5,0	100		97	
18. Knochenkohle			1,1	2,1	81		94	

In Tabelle XII sind die wichtigsten Zahlenwerte der nach den hier besprochenen indirekten Methoden vorgenommenen Untersuchungen zusammengestellt. Für die Adsorptionsversuche sind nur die prozentualen Adsorptionen im Verhältnis zu einer bestimmten Anfangskonzentration angegeben worden. Die Zahlen werden jedoch zum Zwecke einer groben Orientierung völlig hinreichend sein.

Zur Ergänzung der Tabelle sind die entsprechenden Mikroaufnahmen in den Fig. 41—56 wiedergegeben.

Diskussion.

Die Einflüsse der mittleren Korngröße und der Gleichförmigkeit bei den Durchflußversuchen sind durch einen Vergleich mit Tabelle III deutlich zu ersehen. Um nur einzelne Beispiele herauszugreifen, ist 80 S, und noch mehr Moler wegen der geringeren Gleichförmigkeit den anderen groben Sorten nicht gleichwertig; Superaid und Östengaard sind 40 gegenüber aus demselben Grund unterlegen. Dx 1 trotz geringerer Korngröße besser als Östengaard usw. In derselben Weise ist der Einfluß der Koagulation auf 40 und $CaCO_3$ durch Vergleich mit der Tabelle X

ersichtlich. Die Einflüsse sind sowohl bei den f'- wie bei den f_0-Werten zu beobachten und nicht zum mindesten bei den dichteren Filtern.

Verzeichnis der Mikroaufnahmen.

Nr.	Gegenstand	Vergrößerung
41	Dx 1, koaguliert . . .	51×
42	Dx 1, nicht koaguliert .	„
43	80 S (Hannover) . . .	112×
44	Dicalite Speedex. . . .	„
45	Hyflo Supercel	„
46	12 C (Hannover) . . .	„
47	Dicalite Speedflow . .	„
48	Standard Supercel . . .	„
49	Kaolin	51×
50	$CaCO_3$	„
52	Nr. 15 (Hannover) . . .	112×
52	Dicalite Superaid . . .	„
53	Filtercel	„
54	Moler (marin)	„
55	Dx 1 (Süßwasser-	„
56	Östengaard diatomeen)	„

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei näherer Betrachtung der Mikroaufnahmen, besonders bei den Kornabstufungen der amerikanischen Kieselguren. Ein weniger deutliches Bild geben die deutschen und dänischen Gursorten, die übrigens eine gewisse Ähnlichkeit besitzen. Jedoch ist ein Unterschied in dem Gehalt an kleineren Partikeln auffällig, welcher auch bei Betrachtung der Verteilungskurven und Gleichförmigkeitszahlen bemerkt werden kann. Man muß anscheinend auf rationelles Mahlen und Windsichten großes Gewicht legen. Es besteht insofern kein Anlaß, die Verwendungsmöglichkeit dänischer Kieselguren aus Süßwasserdiatomeen für Filterzwecke zu verwerfen.

Die Sedimentvolumina für 1 g Substanz (s. Tabelle XII) zeigen je nach Art der Sedimentation auffallende Verschiedenheiten. Wegen des weit größeren Kompressionsdruckes beim Zentrifugieren sollten die Volumina hierbei kleiner werden; allerdings ist die Größe des einseitigen Druckes schwer abzuschätzen. Dieser Einfluß ist scheinbar am größten bei Dx 1, koaguliert, jedoch kann nicht entschieden werden, ob die Sekundärpartikeln schon vor der Ablagerung beim Zentrifugieren zerschlagen werden. Bei den nicht koagulierten Substanzen, wie 12 C und 40, könnte das kleinere Sedimentvolumen beim Zentrifugieren durch Kompression verursacht sein, wenn nicht eben gerade diese Materialien meistens als unzusammendrückbar aufgefaßt würden. Vielleicht läßt sich das Verhalten in diesem Fall besser dadurch erklären, daß beim Zentrifugieren die Verschiedenheit der Sedimentationsgeschwindigkeiten der Teilchen geringer ist als bei Sedimentation durch die Erdschwere, so daß eine gemischte Ablagerung gegenüber einer geschichteten im letzteren Fall stattfindet.

Andererseits zeigen eine Reihe von Substanzen beim Zentrifugieren ein vergrößertes Sedimentvolumen. Diese eigentümliche Tatsache kann kaum anders als durch Anisotropie der Teilchen hervorgerufen sein. Die Anisotropie ist bei einer Suspension von Filtercel direkt sichtbar, wenn z. B. leicht mit einem Spatel umgerührt wird. Bei der Schnelligkeit der Sedimentation beim Zentrifugieren steht für eine nach den Hauptdimensionen geordnete Ablagerung nicht genügend Zeit zur Verfügung, wodurch eine entsprechende Änderung des Porenvolumens eintreten muß.

Für den Verlauf der Filtrationskurven müssen diese Verhältnisse unbedingt eine große Bedeutung haben. Wenn wir uns den Ausdruck (26)[4]) vergegenwärtigen:

$$F = \frac{d^2\Theta}{dv^2} = k \left(\frac{d\Theta}{dv}\right)^n,$$

dessen enger Zusammenhang mit der Lewis'schen „scouring"-Formel (11) bewiesen wurde, so können wir vom Einfluß des Sedimentationsverhaltens anisotroper Teilchen auf die Filtrationskurve eine klare Vorstellung erhalten. Solange die Teilchen sich bei kleinem $\frac{d\Theta}{dv}$ ungeordnet ablagern, ist F klein. Im weiteren Verlauf wird $\frac{d\Theta}{dv}$ immer größer, so daß geordnete Ablagerung stattfinden kann, wodurch die Siebwirkung größer wird usw. F wird dann immer steiler ansteigen.

Das Verhalten bei der Filtration von koagulierten Substanzen mit geringer Bindung der Sekundärpartikeln können wir uns auf analoge Weise veranschaulichen. Als vorzügliches Beispiel können die Versuche mit $CaCO_3$ in Wasser, mit und ohne Peptisator dienen (Tabelle X). Die Sedimentationsvolumina betrugen bei spontaner Sedimentation 2,0 und 4,7 cm³. Über einen gewissen Höchstwert der Strömungsgeschwindigkeit hinaus sind in reinem Wasser nur die Primärpartikeln existenzfähig. F muß daher mit $\frac{d\Theta}{dv}$ antibat gehen, was einem negativen n in der Formel (26) gleichkommen würde.

Es ist dies aus den Filtrationskurven in Fig. 35 und Fig. 23 sehr schön ersichtlich. Bei den Kurven für peptisiertes $CaCO_3$ ist eine gewisse Konvexität vorhanden, während die Kurven für

[4]) Kolloid-Z. 92, 295 (1940).

$CaCO_3$ in reinem Wasser deutlich konkav sind. Die Sedimentvolumina der peptisierten Suspensionen machen eine schwache Anisotropie der Primärteilchen wahrscheinlich, wodurch vielleicht die nur geringe Konvexität zu erklären ist.

Dagegen ist bei nicht koagulierten, heterodispersen Suspensionen eine konkave z—v-Kurve nicht dynamisch erklärbar, weil alle Teilchen sich beim Filtrieren mit gleicher Geschwindigkeit fortbewegen. Ebensowenig können wir diese Form der Kurve durch eine Kompression erklären. Ein negatives n in (26) muß in diesem Fall grundsätzlich im Zusammenhang mit der Form der früher besprochenen Idealkurve gesehen werden, wo n am Wendepunkt das Vorzeichen wechselt.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Korngröße und Sedimentvolumen scheint nicht zu bestehen. Für die Beurteilung der Bedeutung des Sedimentvolumens bei der Klärfiltration ist das zur Verfügung stehende Versuchsmaterial etwas spärlich; allerdings scheint aus Tabelle VII hervorzugehen, daß der Einfluß der Korngröße und der Gleichförmigkeit auf die Filtrierfähigkeit größer ist. Vergleichen wir z. B. 12 C und 40 bei Ablaufsirup. Die Sedimentvolumina sind 4,4 und 3,25. Die maximalen G-Werte sind bei gleichem Zusatz von 2 Promille: 3,2 und 0,25. Es würde uns dann nichts helfen, das Kuchenvolumen durch entsprechende Mehrzugabe von 40 auf gleiche Höhe zu bringen. Denn der Unterschied in der Filtrierwirkung ist vorwiegend durch die unterschiedlichen Korngrößen 6,4 und 4,2 μ verursacht.

Bei den Adsorptionswerten verstehen sich die Angaben als adsorbierte Menge in Prozent der zugesetzten Menge Adsorbendum. Die absolute Größe dieser Zusatzmenge war, als Trockensubstanz gerechnet, bei:

Methylenblau	0,02	g	auf 1 g	Adsorbens
Kongorot	0,02	g	auf 1 g	Adsorbens
Mastix	1,25	mg	auf 1 g	Adsorbens
Lezithin	0,0174	g	auf 1 g	Adsorbens.

Die Adsorption von Methylenblau ist, wie schon Krczil bemerkt hat, bei den am besten filtrierenden, gereinigten Kieselgursorten am geringsten. Für die Beurteilung der Filtrierfähigkeit der Filterhilfsmittel dürfte das Verhalten Methylenblau gegenüber keine Bedeutung haben.

Die Adsorption von Kongorot scheint mit der aktiven Oberfläche in einigem Zusammenhang zu stehen. Jedoch stehen die kleinen Werte bei 90 B1 und Filtercel nicht ganz damit im Einklang. Hier muß allerdings die Säurekoagulation der Kieselgur berücksichtigt werden, deren Umfang bei 90 B 1 und 40 aus der ersten Spalte der Tabelle XII ersichtlich ist.

Die Adsorption von Mastix ist bei den Kieselgursorten recht klein, eine viel bessere Adsorption ist bei $CaCO_3$ und Kohle zu bemerken, wo die Ladung gegenüber Mastix wahrscheinlich positiv ist. Bei Lezithin scheint die Adsorptionswirkung von Kieselgur etwas besser zu sein. Die adsorbierten Mengen sind aber in beiden Fällen nicht groß, wenn auch größer als bei der Farbstoffadsorption für den Fall gleicher Polarität von Farbstoff und Gur, wo — wie früher bemerkt — überhaupt keine Adsorption gemessen werden konnte.

Als Hauptergebnis der Adsorptionsuntersuchungen kann gesagt werden, daß eine Adsorptionswirkung der Kieselgur bei der Verwendung als Klärmittel in der Zuckerindustrie kaum zu erwarten ist. Zur Beleuchtung des Grades ihrer Wirkung ist auf eine andre Art der Oberflächenwirkung, nämlich die Adhäsion, Rücksicht zu nehmen. Mit Adhäsion wird hier die Aufnahme von suspendierten oder emulgierten Partikeln ins Kucheninnere bezeichnet, wodurch die Tiefenwirkung des Filters veranschaulicht wird. Im Gegensatz zur Adsorption, die vorwiegend durch die Konzentrationsverhältnisse bedingt wird, ist die Adhäsion besonders vom strukturellen Aufbau des Filterkuchens abhängig. Praktisch können wir den Unterschied dadurch kennzeichnen, daß beim bloßen Suspendieren von Filterhilfsmitteln in der Flüssigkeit wohl eine Adsorption, aber keine Adhäsion im obigen Sinne stattfinden kann.

Auf der anderen Seite müssen wir auch zwischen Adhäsion und Siebwirkung unterscheiden. Die Siebwirkung ist eine reine Schichtenwirkung und wird einen augenblicklichen Rückgang der Filtriergeschwindigkeit bewirken. Dagegen wird eine Adhäsion ins Kucheninnere während einer längeren Periode unter Umständen ohne merkbare Beeinflussung der Filtriergeschwindigkeit stattfinden können.

Es ist die Adhäsion, welche in Verbindung mit der Kornzusammensetzung den Wert des Filtermaterials bestimmen wird. Für die Bewertung der Adhäsionswirkung der Filterhilfsmittel muß eine besondere Methodik entwickelt werden, eine Frage, deren Lösung hier nicht versucht werden soll. Zur Bestätigung der Richtigkeit der gemachten Unterscheidung zwischen Adhäsion und Adsorption wollen wir indessen über folgenden Versuch berichten:

10 g Hyflo wurden in einem Adsorptionsrohr nach Tswett (69) mit Baumwolle als Unterlage

geschüttelt, worauf 25 cm³ Wasser zum Anfeuchten der Säule hindurchfiltriert wurden. 200 cm³ eines 0,05proz. Mastixsoles wurden darauf unter Vakuum hindurchgesogen. Die ersten 25 cm³ des Filtrats wurden verworfen und das folgende Filtrat in acht Fraktionen aufgefangen, indem die Filtration nach Durchlaufen der 200 cm³ mit Wasser fortgesetzt wurde. Die Filtrationszeiten für die Fraktionen wurden gemessen und wiesen keine Verzögerung der Filtration auf, wodurch erwiesen ist, daß die Mastixpartikeln nicht durch Siebwirkung zurückgehalten wurden.

Die relativen Trübungswerte der Fraktionen waren:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
19	55	78	89	120	125	135	143	113	51	30	19,

wobei die Fraktionen 9—12 vom Wasser herrühren. Der Trübungswert des ursprünglichen Sols war 170. Jede Fraktion enthielt ursprünglich 12,5 mg Mastix, so daß folgende Mengen von jeder der acht Fraktionen pro Gramm Gur zurückgehalten wurden:

1,11—0,85—0,68—0,53—0,37—0,33—0,26—0,20,
zusammen: 4,33 mg/g.

Von dieser Menge können nach Tabelle XII nur $\frac{20 \cdot 1{,}25}{100} = 0{,}25$ mg von Adsorption herrühren, also 5,8 Proz. Die 94,2 Proz. der zurückgehaltenen Menge sind somit auf Adhäsionswirkung zurückzuführen. (Wegen der kleinen Endkonzentration der für die Adsorptionswirkung maßgebenden Versuche wurde ein entsprechender Kontrollversuch mit der Konzentration 0,05 Proz. gemacht, wobei aber keine größere Adsorption gemessen werden konnte.)

Die Trübungswerte der Fraktionen 9 — 10 — 11 — 12 zeigen, daß die Adhäsion durch Wasserfiltration nicht oder nur zu einem geringen Grade rückgängig gemacht werden konnte. Die Säule wurde nach dem Versuch zerschnitten, die Kieselgur in Wasser aufgerührt und der Sedimentation überlassen. Die bleibende Trübung des Wassers zeigte, daß die Adhäsion praktisch gleichmäßig über die ganze Säule erfolgt war.

Wie früher angedeutet, ist es für das Gelingen solcher Versuche ausschlaggebend, daß der Dispersitätsgrad des benutzten Kolloides so groß ist, daß eine Siebwirkung ausgeschlossen ist. Andererseits wird bei zunehmender Dispersion die Möglichkeit für eine Adhäsion immer geringer. Es ist wegen der hierdurch auftretenden Schwierigkeiten kaum möglich, die für den erwähnten Versuch benutzte Methodik zu verallgemeinern.

Wie weit für die Adhäsionswirkung van der Waals'sche Attraktionskräfte, Kapillarkräfte oder zufällige Netzwirkungen in Betracht kommen, kann nicht allgemein entschieden werden. Das Adhäsionsproblem muß aber jedenfalls in seiner Beziehung zu Filtrationen mit Raumwirkung betrachtet werden. Diese Art der Filtration wurde in vorliegender Arbeit deswegen nicht behandelt, weil hier der Kläreffekt ausschlaggebend ist, während der Hauptzweck bei dieser Untersuchung die Erforschung der Widerstandsverhältnisse sein sollte. Insofern aber die große Bedeutung des „scouring-effect" letztlich anerkannt werden muß, müssen wir auch bei der vorliegenden Fassung des Filtrationsproblems die mit demselben verknüpften Adhäsionsfragen berücksichtigen.

Zusammenfassung:

Die für die in den früheren Artikeln erwähnten grundlegenden Filtrationsversuche benutzten Filterstoffe wurden in bezug auf verschiedene physikalische Eigenschaften untersucht, um hierdurch möglicherweise vorhandene Beziehungen zur Filtrierfähigkeit aufzufinden. Ein enger Zusammenhang zwischen mittlerer Korngröße und Gleichförmigkeit der Körnung einerseits sowie den Filtrationseigenschaften der wässerigen Suspensionen andererseits wurde nachgewiesen. Ein sehr bedeutender, wenn auch nicht vorherrschender Einfluß ist auch bei der Klärfiltration zu erwarten. Eine für die Praxis angenehme Definitionsmöglichkeit der Begriffe mittlere Korngröße und Gleichförmigkeit wird anschließend an die Andreasenschen Feinheitscharakteristiken gegeben. Durch die Bestimmung des Sedimentvolumens konnten in mehreren Fällen Eigentümlichkeiten der Filtrationskurven aufgeklärt werden. Adsorptionsuntersuchungen haben gezeigt, daß adsorptive Eigenschaften bei der Klärfiltration in der Zuckerindustrie wenig mitspielen und daß hier mehr eine Wirkung der Adhäsion in Frage kommt.

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Vereinigte Dachpappenfabriken A. G., Schkeuditz.

Dielektrische Messungen an bituminösen Stoffen, III.

Von H. Walther (Schkeuditz). (Eingegangen am 4. Mai 1942)

Als wesentliche Ergebnisse zahlreicher Messungen der Dielektrizitätskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit von Steinkohlenteerpechen[1]) wird den weiteren Untersuchungen und Betrachtungen die Regel vorangestellt, daß die Lage des Temperaturbereiches, in welchem bei DK-Messungen mit der konstant gehaltenen Frequenz von $2 \cdot 10^6$ Perioden anomale Dispersion beobachtet wird, in charakteristischer und reproduzierbarer Weise abhängig ist von der mehr oder weniger großen Plastizität oder Sprödigkeit der Peche und damit von ihrem Lösungs- bzw. Quellungszustand. Die durch die Verschiedenartigkeit ihres Gelzustandes mehr oder minder stark ausgeprägte Bindung von Teerölanteilen macht sich dabei außerdem in einer Beeinflussung der Dispersionshöhe, also der Differenz zwischen dem statischen Wert der Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ihrem optischen Wert ε_0 bemerkbar insofern, als bei plastischen, stärker gequollenen, ölreichen Pechen die Dispersionshöhe durch Fixierung von Dipolmolekülen geringer wird. Es liegt nun nahe, diese Erkenntnisse praktisch auszuwerten und in den Dienst einer zielbewußten Präparierung besonders plastischer Steinkohlenteerpeche zu stellen. Die nach den üblichen Destillationsverfahren aus Rohteeren oder aus normalen Brikettpechen durch Zugabe von jeweils verfügbaren, für andere Zwecke nicht verwendbaren schweren Teerölen präparierten Peche sind bei tiefen Temperaturen zu spröde und neigen bei hohen Temperaturen unter Umständen zum Ausfließen und können deshalb für die Herstellung bituminöser Bautenschutz- und Bauhilfsmittel nicht allgemein verwendet werden. Trotz ihrer größeren Oxydationsbeständigkeit und ihrer außerordentlich geringen Wasserquellbarkeit sind sie deshalb aus manchen Anwendungsgebieten durch das plastischere Erdölbitumen verdrängt worden. Wie aber aus dem Viskositätsverlauf z. B. der im II. Teil beschriebenen plastischen Steinkohlenteerpeche der Gruppe V erkennbar ist, ist es sehr wohl möglich, solche Peche mit guter Plastizität bei tiefen Temperaturen und hohem Fließwiderstand bei höheren Temperaturen herzustellen. Derartige Steinkohlenteer-Sonderpeche, wie sie bereits vor dem gegenwärtigen Krieg großtechnisch erzeugt wurden, und ihre Darstellung gewinnen durch die kriegsbedingte Rohstofflage immer stärkeres Interesse. Die bisher beschriebenen dielektrischen Untersuchungen erlauben nicht nur eine neue Beschreibung ihres Verhaltens, sondern erleichtern auch die zielbewußte Synthese aus ihren beiden Grundkomponenten Hartpech und Teeröl. Die folgenden Ausführungen sollen deshalb zunächst den Nutzen dielektrischer Untersuchungen für den systematischen Aufbau dieser Sonderpeche darlegen und damit die Beurteilung der deformationsmechanischen Eigenschaften von ihrer Zusammensetzung und Herstellungsart nach unbekannten Sonderpechen erleichtern.

Summarisch betrachtet bestehen Steinkohlenteerpeche und -Sonderpeche aus zwei Komponenten, einem Pechanteil und einem Ölanteil. Jede dieser Komponenten ist natürlich aus zahlreichen noch mehr oder weniger unbekannten Einzelbausteinen zusammengesetzt. Damit ergeben sich zwanglos die folgenden Wege zur Beeinflussung ihrer Eigenschaften: Variation des Pechanteils bei Beibehaltung derselben Teerölkomponente, Variation des Ölanteils bei Verwendung desselben Pechanteils und Kombinationen beider Verfahren. Die Änderung von Pech- bzw. Ölanteil bezieht sich dabei weniger auf ihre Mengen, denn diese ergeben sich zwangsläufig durch Einstellung des gewünschten Weichpeches auf einen bestimmten Erweichungspunkt, sondern auf Änderungen der eigentlichen Pecheigenschaften, also z. B. der Menge und des Dispersitätsgrades des Unlöslichen, seiner Herkunft aus verschiedenen Kohlesorten bzw. auf Änderungen der Viskosität, des Destillationsverlaufes, der Art und Menge der Dipolanteile usw. in den verwendeten Teerölen.

Die im folgenden Abschnitt I zusammengestellten Auszüge aus einem umfangreichen Versuchsmaterial werden nach folgenden Gesichtspunkten angeordnet:

a) Variation der Pechkomponente,
b) Variation der Ölkomponente,
c) Untersuchung von Sonderpechen unbekannter Zusammensetzung des Handels.

Abschnitt I.

a) Variation des Pechanteils.

Das Steinkohlenteerweichpech A wurde aus entwässertem mitteldeutschem Gasanstalts-

[1]) Walther, Kolloid-Z. 99, 98, 129 (1942).

Rohteer durch großtechnische direkte Destillation bei schwachem Vakuum mit einem Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow von etwa 40° hergestellt. Es ist ein Heterogel mit einigermaßen kontinuierlicher Verteilung seiner Bestandteile auf alle Destillationsstufen. Derselbe entwässerte Rohteer wurde zur Fabrikation des Sonderpeches B zunächst auf einen Erweichungspunkt von etwa 150° destilliert und dann durch Zugabe von 36 Proz. Anthrazenöl unter bestimmten äußeren Bedingungen wieder auf einen Erweichungspunkt von etwa 40° zurückgestellt. Diesem Pech fehlen damit die in Pech A noch vorhandenen Schwerölanteile; im Destillationsverlauf tritt also eine deutliche Lücke zwischen Pech- und Ölanteil auf. Das Sonderpech C wurde in der Weise erhalten, daß der entwässerte Rohteer zunächst bis auf ein außerordentlich hartes Pech abgetrieben wurde, dessen Erweichungspunkt nach den üblichen Methoden nicht mehr bestimmt werden konnte. Daraus wurde das gewünschte Weichpech vom Erweichungspunkt 40° durch Zugabe von 47 Proz. des auch für Pech B verwendeten Anthrazenöls erhalten. Diesem Pech fehlen also wieder die im Pech A noch enthaltenen mittleren Ölanteile, von Pech B unterscheidet es sich durch den höheren Gehalt an demselben schweren Teeröl.

An diesen drei Weichpechen wurde zunächst zur Beurteilung der Plastizität bzw. Sprödigkeit die Penetration bei verschiedenen Temperaturen gemessen, also die Eindringungstiefe einer belasteten Nadel unter genormten Bedingungen nach DIN 1995 U. 6. Zur vergleichenden Beurteilung des Viskositäts-Penetrationsverlaufs sind die entsprechenden Werte für ein Mexiko-Bitumen vom gleichen Erweichungspunkt mit angegeben. Die Penetrationen sind in Tabelle I zusammengestellt und in Fig. 1 in ein halblogarithmisches Koordinatensystem eingezeichnet.

Die Steilheit der Penetrationsgeraden in Fig. 1 ist ein praktisch brauchbares Maß für die Beurteilung des Viskositäts-Temperaturverlaufs im Erstarrungsintervall. Die Viskosität des

Tabelle I. Penetration.

Temp. Grad	Pech A	Pech B	Pech C	Mexiko-Bitumen
15	—	—	15	—
20	12	7	24	20
25	—	—	36	24
30	47	24,5	57	50
35	110	46	87	95
40	240	85	135	157
45	—	165	204	268
50	—	285	—	—

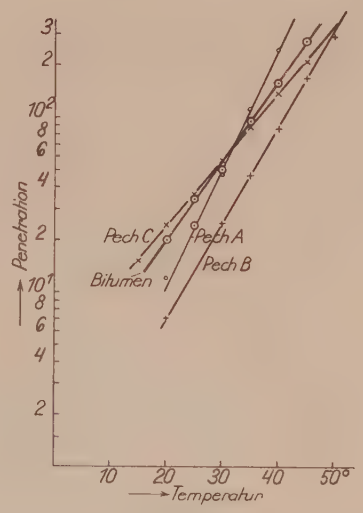

Fig. 1

Weichpechs A mit der steilsten Penetrationsgeraden ist am stärksten und die des Peches C mit dem flachsten Verlauf am wenigsten temperaturabhängig. Damit ist dieses Sonderpech sogar plastischer als das Mexiko-Bitumen.

Zu einer ähnlichen und aufschlußreichen Beurteilung der Temperaturabhängigkeit der Pecheigenschaften führt die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten, deren Werte in der Tabelle II

Tabelle II. Dielektrizitätskonstante.

Temp. Grad	Pech A	Pech B	Pech C	Teeröl
130	4,46	—	—	—
120	4,45	4,18	4,125	—
110	4,41	4,18	4,13	—
100	4,32	4,17	4,14	3,89
90	4,19	4,155	4,15	3,96
80	4,025	4,125	4,15	4,02
70	3,825	4,08	4,145	4,09
60	3,66	4,00	4,125	4,18
50	3,54	3,90	4,085	4,25
40	3,47	3,80	4,03	4,34
30	3,43	3,71	3,95	4,43
20	3,41	3,64	3,87	4,505
10	3,40	3,60	3,82	4,44
0	—	3,59	3,785	4,09
—10	—	3,585	3,76	3,715
—20	—	—	3,745	—
—25	—	—	3,74	—
t_1	130°	110°	80°	—
t_w	75	50	30	—
t_0	+10	—5	—25	—
t_1-t_0	120	115	105	—
ε_1	4,46	4,18	4,15	—
ε_w	3,92	3,90	3,95	—
ε_0	3,40	3,585	3,74	—
$\varepsilon_1-\varepsilon_0$	1,06	0,595	0,41	—

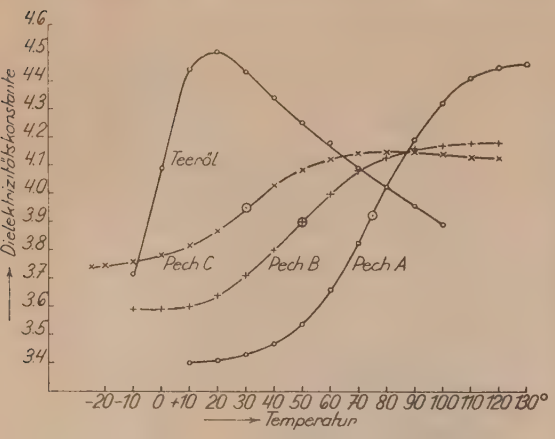

Fig. 2

zusammengestellt und in Fig. 2 aufgezeichnet sind.

Das Pech A ähnelt dabei durchaus den entsprechenden Weichpechen der Gruppen I—IV der II. Mitteilung. Es zeigt die größte Differenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$, und die anomale Dispersion seiner Dielektrizitätskonstante tritt bereits bei höheren Temperaturen auf. Der Wendepunkt seiner $\varepsilon = f(t)$-Kurve liegt bei 75°. Die Dispersionskurven der Peche B und C sind nach wesentlich tieferen Temperaturen verschoben, die Wendepunkte ihrer Dispersionskurven liegen bei 45 bzw. 30°. Außerdem fällt bei ihnen wieder die stärkere Fixierung von Teeröldipolen durch das Zusammenschmelzen mit dem Hartpech auf. Die Dispersionskurven für die harten Ausgangspeche der Weichpeche B und besonders C fallen wegen ihrer weitaus höheren Viskosität aus dem erfaßten Temperaturbereich heraus. Auch die Dispersionskurve für das verwendete Anthrazenöl konnte wegen ihrer Lage bei tieferen Temperaturen nur z. T. erfaßt werden. Immerhin ist zu übersehen, daß die Dielektrizitätskonstante und ihr Temperaturverlauf der resultierenden Weichpeche keinesfalls mittels einer der bekannten Mischungsregeln errechnet werden kann. Die gegenseitige Beeinflussung beider Komponenten im Sinne einer Solvatationsbindung des schweren Teeröls ist wegen der dabei erfolgenden Fixierung von orientierungsfähigen Ölmolekülen bzw. Molekülresten weit stärker, als bei einer bloßen Mischung von Ölmolekülen und Pechmizellen erwartet werden müßte. Vergleicht man ferner die verschiedene Lage des Dispersionsgebietes und die Dispersionshöhe $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ der beiden Weichpeche B und C (0,59 bzw. 0,40), und setzt man dazu den Gehalt beider Peche an demselben Anthrazenöl von 36 Proz. bzw. 47 Proz. in Beziehung, so ergibt sich unzweideutig, daß das für die Präparierung von Pech C verwendete Hartpech durch bestimmte Eigenschaften in weit höherem Maße befähigt ist, Teeröle zu binden und auch bei mechanischer Deformation in relativ fester Bindung zu erhalten. Wie an anderer Stelle dargelegt wurde[2]), ist dieses Verhalten in erster Linie vom Volumen und vom Zerteilungsgrad des dispersen Pechanteils abhängig. Als Maß für den Gehalt an dispersen Anteilen kann in gewisser Annäherung der Gehalt an Benzolunlöslichem betrachtet werden. Er beträgt für das Ausgangshartpech vom Weichpech C etwa 83 Proz. und für das Ausgangspech von Weichpech B etwa 51 Proz.

Daraus ergibt sich die eingangs angegebene Möglichkeit für die Herstellung weniger temperaturempfindlicher Weichpeche durch Mischung von Hartpechen und schweren Teerölen, nämlich die Wahl eines Hartpeches mit möglichst hohem dispersem Anteil bzw. sehr weitgehender Zerteilung dieses Anteiles. Außer der Erhöhung der Mizellenzahl durch weitgetriebene Destillation und Peptisierung der so erhaltenen Hartpeche in einem geeigneten Dispersionsmittel kann die Menge des dispersen Anteils und ihr Zerteilungsgrad durch recht verschiedene Eingriffe variiert werden, z. B. durch Dehydrierung molekulardisperser Teilchen des Mediums mit anschließender Assoziation oder Kondensation unter dem Einfluß höherer Temperaturen und Drucke mit oder ohne Katalysatoren oder durch Oxydationsvorgänge mit anschließender Verknüpfung reaktionsfähiger Oxydationsprodukte u. ä. Die Wirkungen einer solchen rein zahlenmäßigen Vergrößerung des Mizellanteiles werden erhöht durch die verstärkte gegenseitige Beeinflussung der Mizellen durch die Verkleinerung ihrer Entfernungen.

b) Variation des Ölanteils.

Ein und dasselbe Hartpech, und zwar das für das oben beschriebene Weichpech C verwendete Spezialhartpech, wurde mit drei verschiedenen schweren Teerölen behandelt; die erhaltenen Weichpeche hatten denselben Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow von etwa 40°. Das Teeröl I wurde aus einem Rohteer im Anschluß an die Anthrazenölfraktion abgenommen und war bei Raumtemperatur bereits fest. Sein spezifisches Gewicht betrug 1,195. Das Teeröl II war ein hoch siedendes Anthrazenöl mit einem spezifischen Gewicht von 1,147 und Teeröl III ein niedriger siedendes Anthrazenöl mit dem spezi-

[2]) Walther, Korros. u. Metallschutz **17**, 351 (1941).

fischen Gewicht von 1,076. Der Destillations-, Viskositäts- und DK-Verlauf dieser drei Öle in Abhängigkeit von der Temperatur ist in den Tabellen III—V zusammengestellt und in den Fig. 3—5 aufgezeichnet.

Tabelle III. Destillationsverlauf.

Temp. Grad	Öl I	Öl II	Öl III
242			Dest. Beginn
250			10 Vol.-%
260			18
270			33
280			44
290			56
300			64
303		Dest. Beginn	—
310		2 Vol.-%	73
320		4	77
330		14	84
340		22	89
343		—	90
348	Dest. Beginn	—	
350	1 Vol.-%	34	
360	5	53	
370	11	69	
380	24	79	
390	42	87	
396	—	90	
400	47		
410	51		
420	55		

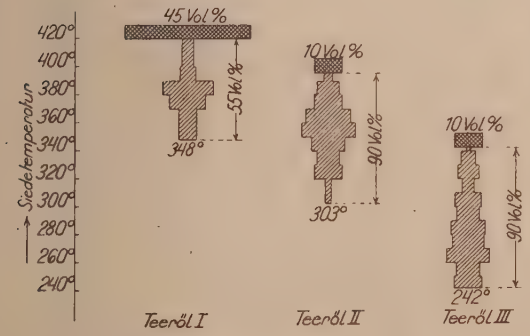

Fig. 3. Destillation der Teeröle.

Die graphische Darstellung in Fig. 3 erfolgte nach der Methode von Meier-Grolman und Wesolofsky[3]).

Entsprechend dem unterschiedlichen Siedeverhalten sind die Viskositäten und auch ihre Temperaturabhängigkeit bei den drei Ölen sehr verschieden.

[3]) Meier-Grolman und Wesolofsky, Öl u. Kohle 37, 297 (1941).

Tabelle IV. Viskositätsverlauf.

Temp. Grad	log η (Centipoisen) Öl I	Öl II	Öl III
20		2,49	2,36
30		2,06	1,56
40		1,72	1,10
50		1,46	0,78
55	3,24		
60	2,94		
70	2,40		
80	2,02		

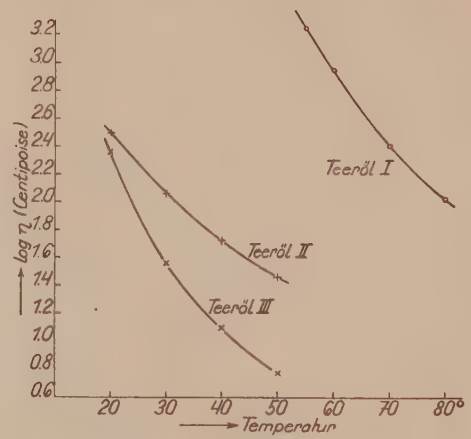

Fig. 4. Viskosität der Teeröle.

Tabelle V. Dielektrizitätskonstante.

Temp. Grad	Öl I	Öl II	Öl III
110	4,43	3,72	3,94
100	4,48	3,77	4,00
90	4,53	3,83	4,06
80	4,50	3,90	4,11
70	4,33	3,97	4,17
60	3,98	4,04	4,23
50	3,59	4,09	4,295
40	3,31	4,11	4,355
30	3,175	4,08	4,41
20	3,115	3,85	4,44
10	3,085	3,43	4,38
0	3,08	3,12	4,25

Bei dem bereits festen Teeröl I liegt die anomale dielektrische Dispersion vollständig im erfaßten Temperaturbereich und bei dem Öl II zum größten Teil, während sie bei Öl III entsprechend seiner niedrigeren Viskosität erst bei niedrigen Temperaturen beginnt. Es erscheint deshalb nicht zweckmäßig, solche Öle etwa für Vergleichszwecke durch Angabe der Dielektrizitätskonstanten bei der üblichen Temperatur von 20° zu charakterisieren. Besser wäre in solchem Falle die Angabe z. B. der statischen Dielektrizi-

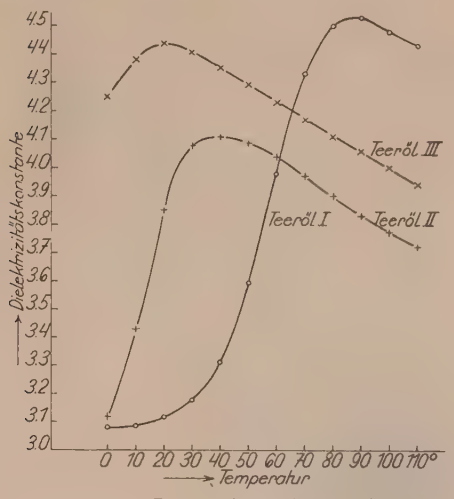

Fig. 5. Dielektrizitätskonstante.

tätskonstante ε_1 bei Beginn der anomalen Dispersion. Dieser Wert beträgt für Öl I 4,535, für Öl II 4,11 und für Öl III 4,44 und tritt bei den Temperaturen 87,5, 40 und 20° auf. Dieser DK-Wert ist natürlich je nach dem Gehalt der betreffenden Öle an Anteilen mit höherer Dielektrizitätskonstante, wie phenolischen und basischen Anteilen, sehr verschieden. Die weiteren Untersuchungen werden zeigen, daß diese Verschiedenheit im Absolutwert der Dielektrizitätskonstante für das plastische Verhalten der damit hergestellten Weichpeche nicht ohne Bedeutung ist.

Von den Teerölen I—III wurden wegen ihrer verschieden großen Viskosität erwartungsgemäß recht verschiedene Mengen zur Lösung bzw. Quellung des Ausgangshartpeches auf einen Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow von etwa 40° benötigt, und zwar von Teeröl I 74 Proz., von Öl II 61 Proz. und von Öl III 55 Proz.

Mit Hilfe der bisherigen Betrachtungen lassen sich nun in großen Zügen einige Voraussagen für die mehr oder weniger große Plastizität der resultierenden Weichpeche machen:

Das mit Teeröl I hergestellte Weichpech I wird hinsichtlich der Verteilung seiner Einzelkomponenten die größte Kontinuität zeigen und sich am deutlichsten wie ein rein-viskoses Sol bzw. bei tieferen Temperaturen wie ein reinplastisch fließendes Gel ohne Strukturviskosität und andere Viskositätsanomalien verhalten. Das mit Teeröl III erhaltene Weichpech III wird wegen der diskontinuierlichen Verteilung seiner Bestandteile vom rein-viskosen Verhalten am meisten abweichen, wenn auch die höhere Dielektrizitätskonstante des verwendeten Teeröls III im Sinne einer besseren Peptisierung wirksam sein wird. Weichpech II mit Teeröl II dürfte eine Mittelstellung einnehmen.

Die in Tabelle VI zusammengestellten Untersuchungsergebnisse bestätigen diese Voraussagen. Die Tabelle VI enthält zunächst die Werte für die Erweichungspunkte nach Krämer-Sarnow und die Brechpunkte nach Fraass (DIN 1995 U. 6), deren mehr oder weniger große Differenz bereits ein Maß für die mehr oder weniger große Plastizität ist. Je größer diese Spanne ist, desto plastischer sind die Peche und in desto geringerem Maße hängt ihre Viskosität von Temperaturänderungen ab. Dies wird bestätigt durch die Ermittelung von Fließlängen nach DIN 1996 U. 65 und Fallhöhe nach DIN 1996 U. 66 und besonders durch den Penetrationsverlauf, der in Fig. 6 aufgezeichnet ist. Mit zunehmender Veredelung nehmen die Fließlängen ab und die Fallhöhen, d. h. die Höhen, bei denen 50 g schwere Pechkugeln beim Fall auf eine Eisenplatte zer-

Tabelle VI.

		Weichpech I	Weichpech II	Weichpech III
E. P. (K.-S.)		42°	40,5°	41°
Brechpunkt		+14,5°	— 1°	—12°
Spanne E. P./Brechpunkt		27,5°	41,5°	53°
Fließlänge 3 Stdn. bei 55°		71 mm	47 mm	37 mm
Fallhöhe bei 0°		20 cm	60 cm	420 cm
Penetration bei	15°	4,7	21	34
	20	13	30	47
	25	23	43	64
	30	39	62	87
	35	65	88	120
	40	110	127	165
	45	196	184	230

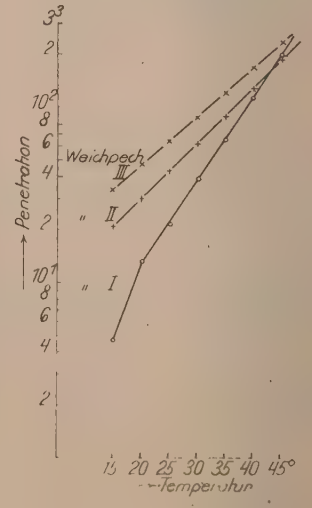

Fig. 6. Penetration.

springen, werden größer. Das Weichpech I zeigt ferner den steilsten Penetrationsverlauf; die Penetrationskurven für die Peche II und besonders III sind wesentlich flacher und auch deutlich nach tieferen Temperaturen verschoben. So beträgt die Penetration bei 15° bei Pech I nur 4,7, bei Pech II 21 und bei Pech III sogar 34. Die stärker veredelten Peche II und III sind deshalb bei tieferen Temperaturen weniger empfindlich gegen Stoß und Schlag als Pech I.

Diese größere Plastizität der Sonderpeche II und III ist nun aus dem Verlauf der DK-Temperatur-Kurven und deren Lage zur Temperatur-Koordinate wieder deutlich erkennbar. In Tabelle VII und in Fig. 7 sind die während der Erstarrung ermittelten DK-Werte aufgezeichnet:

Tabelle VII. Dielektrizitätskonstante.

Temp. Grad	Weichpech I	Weichpech II	Weichpech III
115	4,20	—	—
110	4,19	3,905	4,155
100	4,13	3,91	4,16
90	3,985	3,92	4,165
80	3,815	3,915	4,165
70	3,63	3,885	4,15
60	3,44	3,815	4,115
50	3,315	3,73	4,055
40	3,245	3,63	3,97
30	3,205	3,52	3,865
20	3,195	3,425	3,755
15	3,19	—	—
10	3,19	3,38	3,65
0	3,19	3,36	3,565
—10	3,19	3,35	—
t_1	115°	90°	85°
t_w	70	35	25
t_0	20	—10	—
ε_1	4,20	3,92	4,165
ε_w	3,63	3,57	3,805
ε_0	3,19	3,35	—
$\varepsilon_1 - \varepsilon_w$	0,57	0,35	0,36

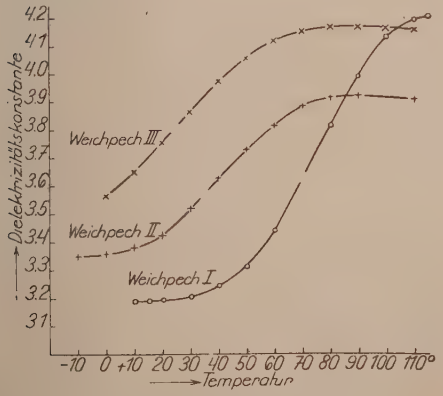

Fig. 7. Dielektrizitätskonstante.

Die anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstanten setzt bei Weichpech I bereits bei 115° ein, bei Pech II bei 90° und bei Pech III bei 85°. Die Wendepunkte der Dispersionskurven sind ähnlich gestaffelt, sie liegen bei 70, 35 und 25°. Die Dispersionshöhe $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ ist mit 1,01 am weitaus größten bei dem unplastischen Weichpech I, bei Pech II beträgt sie nur noch 0,57, für das Pech III konnte sie wegen der zu tief liegenden Temperatur t_0 nicht berechnet werden. Doch zeigt auch bereits der Vergleich der DK-Spanne $\varepsilon_1 - \varepsilon_w$ dieselbe Reihenfolge, nämlich 0,57, 0,35 bzw. 0,36. Die einfache Regel, daß mit zunehmender Plastifizierung der Peche die Dispersionshöhe durch stärkere Dipolbindung geringer wird, erscheint bei den Pechen II und III in gewissem Ausmaß durchbrochen. Die Dispersionshöhe für die Weichpeche II und III, von denen Pech III stärker plastisch ist, wie schon die tiefere Lage seiner Dispersionskurve ergibt, ist gleich. Wie bereits angedeutet wurde, macht sich offenbar dabei die niedrigere Dielektrizitätskonstante des Peches II insofern bemerkbar, als Teeröle mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante mehr im Sinne einer Quellung des verwendeten Hartpeches wirken und solche mit höherer Dielektrizitätskonstante mehr im Sinne einer Lösung[4]). Aber auch diese Ausnahme von der bisher beobachteten Regel einer Verkleinerung der Dispersionshöhe durch Quellungserscheinungen unterstreicht damit den Nutzen einer dielektrischen Analyse.

Jedenfalls bestätigen auch die Beispiele dieses zweiten Abschnittes über die Variation des Ölanteils, wie die Temperaturempfindlichkeit normaler Steinkohlenteerpeche auch auf diese Weise günstig beeinflußt werden kann, und wie diese Beeinflussung durch entsprechende Untersuchung des DK-Verlaufs sowohl der verwendeten Einstellöle als der erhaltenen Weichpeche erleichtert wird und analytisch erfaßt werden kann.

c) Dielektrische und deformationsmechanische Untersuchungen von Sonderpechen unbekannter Zusammensetzung

Die untersuchten vier Sonderpeche I—IV wurden nach ihrem Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow in zwei Gruppen α und β zusammengefaßt. Die Peche der Gruppe α hatten einen Erweichungspunkt von 47—48°, die von Gruppe β von 64—65°. Zum Vergleich wurde jeweils ein normal destilliertes Pech von demselben Erweichungspunkt, aber unbekannter Rohteerherkunft mit untersucht. Bestimmt

[4]) Moll, Verh.-Ber. d. Kolloid-Ges. **12**, 335 (1938)

wurde von allen Pechen die Dielektrizitätskonstante und ihre Temperaturabhängigkeit und ihr Verhalten bei mechanischer Deformation. Um in letzteres einen umfassenderen Einblick zu gewinnen, als es aus Penetrationsmessungen möglich ist, wurden diese Prüfungen mit dem Höppler-Konsistometer[5]) durchgeführt, wobei nicht nur die Temperatur, sondern auch die verformende Kraft variiert werden konnte. Die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Fließgeschwindigkeiten v wurden als Funktion der angelegten Schubspannungen τ aufgezeichnet.

Gruppe α, Erweichungspunkt 47—48°.

Tabelle VIII und Fig. 8 enthalten die Werte für die Dielektrizitätskonstante im Erstarrungsintervall.

Tabelle VIII. Dielektrizitätskonstante.

Temp. Grad	Normalpech	Sonderpech I	Sonderpech II
100	4,205	5,32	4,72
90	4,09	5,31	4,655
80	3,975	5,285	4,55
70	3,86	5,225	4,41
60	3,755	5,125	4,235
50	3,67	4,96	4,065
40	3,61	4,80	3,94
30	3,58	4,63	3,865
20	3,57	4,53	3,835
10		4,47	3,82
0		4,45	3,82
−10		4,44	

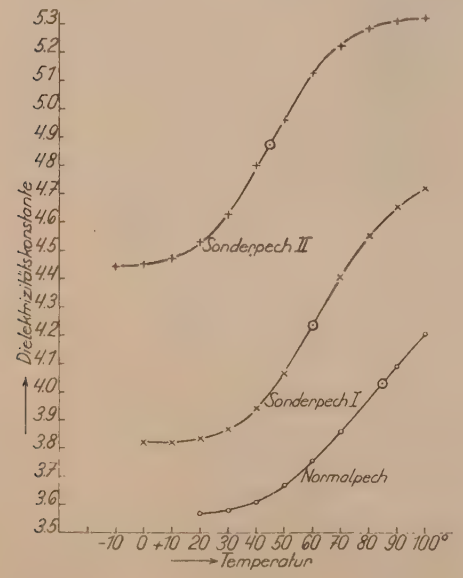

Fig. 8

[5]) Höppler, Das Höppler-Konsistometer (Dresden 1940).

Es ist ersichtlich, daß sich die beiden Sonderpeche I und II sowohl unter sich als besonders von dem normalen Vergleichspech hinsichtlich der Lage des Dispersionsgebietes der Dielektrizitätskonstante deutlich unterscheiden. Der Wendepunkt der $\varepsilon = f(t)$-Kurve liegt für das normale Pech bei 85°, für Sonderpech I bei 60°, für Sonderpech II bei 45° und die untere Grenze der anomalen Dispersion entsprechend bei + 20°, 0° und — 10°. Die Dispersionshöhen $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ sind wenig verschieden, doch kann wegen der nicht bekannten Dielektrizitätskonstante der verwendeten Teeröle bzw. der unbekannten Herstellungsart der Peche diesem Kennzeichen hier nicht die Bedeutung zugemessen werden als z. B. bei der Präparierung von Sonderpechen aus demselben Teeröl aber verschiedenen Hartpechen.

Die Viskositätseigenschaften der drei Peche ergeben sich aus den Fließkurven der Fig. 9, die für die Temperaturen 20, 40, 60 und 80° ermittelt wurden. Bei 20° ist die Fließgeschwindigkeit des normalen Vergleichspeches sehr gering, es nähert sich dem Verhalten eines festen Körpers. Die beiden Sonderpeche sind wesentlich stärker verformbar. Sonderpech II zeigt auch bei dieser niedrigen Temperatur deutliche Strukturviskosität. Bei einer Verwendung z. B. als Klebemasse für eine Grundwasserisolierung wird es damit am ehesten in der Lage sein, etwa aufgetretene Risse und Sprünge unter der Wirkung des Einspanndruckes wieder zu schließen, während Sonderpech I und besonders das normale Pech unter ungünstigen Umständen dazu zu spröde sind. Bei 40° ist eine deutliche gegenseitige Verschiebung der Fließkurven erfolgt. Am wenigsten deformierbar ist noch das normale Pech; die beiden Sonderpeche verhalten sich ähnlich, doch ist Sonderpech II wegen der starken Strukturviskosität bei kleinen Schubspannungen schon deutlich fließfester als Sonderpech I und Normalpech. Bei 60 und 80° zeigt das Sonderpech II den weitaus größten Fließwiderstand und auch die deutlichste Strukturviskosität, während Sonderpech I und Normalpech sich hinsichtlich ihres Verformungswiderstandes immer stärker nähern. Derartig hohe Temperaturen können unter Umständen bei Verwendung dieser Peche als Klebemasse für Dachpappen auftreten, wobei auch unter dem Einfluß stärkerer Schubspannungen, verursacht z. B. durch stärkere Dachneigung, das Sonderpech II weit weniger zum Auslaufen neigt als die beiden anderen Peche.

Die stärkere Verformbarkeit und Plastizität der Sonderpeche I und II, wie sie aus der verschieden tiefen Einfriertemperatur ihrer Dipole

vorausgesagt werden konnte, wird besonders deutlich durch Aufnahme der Verformungskurven bei der Belastung zylindrischer Prüfkörper mit der Elastometereinrichtung des Höppler - Konsistometers. Durchweg wird bei bituminösen Stoffen bei dieser Beanspruchungsart sog. plasto-elastische Verformung beobachtet. Bei Belastung erfolgt spontane Kompression, die dann in nachwirkende Kompression übergeht. Nach Entlastung erfolgt spontane Rückfederung, welche in eine nachwirkende Rückfederung ausklingt, es verbleibt aber ein plastisch verformter Anteil. Die während einer Belastungsdauer von 60 sec und gleich langer Entlastung erhaltenen Verformungskurven sind in den Fig. 10 und 11 für die Drucke 5 und 10 kg/cm² aufgezeichnet. Die ursprüngliche Höhe der Prüfkörper wurde mit 100 Proz. eingesetzt, die Untersuchung erfolgte bei 0°.

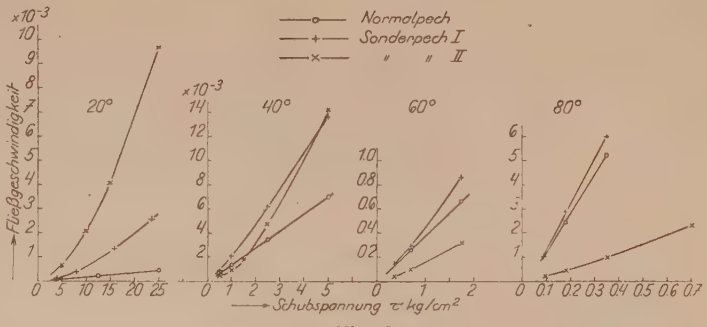

Fig. 9

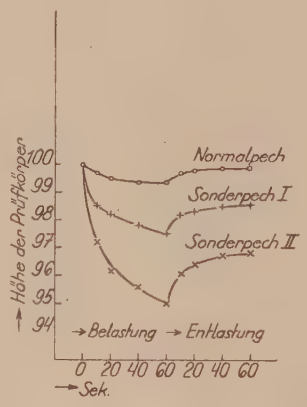

Fig. 10. Belastung 5 kg/cm².

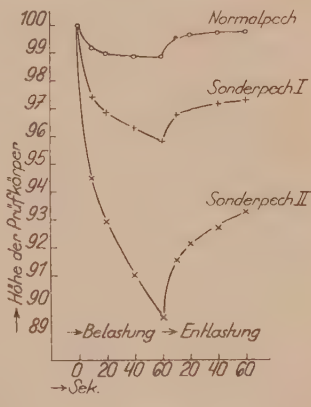

Fig. 11. Belastung 10 kg/cm².

Bei einer Belastung von 5 kg/cm² wurde das normale Pech auf 99,3 Proz. der ursprünglichen Höhe deformiert und federte nach Entlastung auf 99,85 Proz. zurück. Sonderpech I wurde unter denselben Bedingungen auf 97,5 Proz. zusammengedrückt und federte auf 98,55 Proz. zurück, und das Sonderpech II wurde sogar auf 95 Proz. verkürzt und federte auf 96,80 Proz. zurück. Die erfolgten Kompressionen von 0,7, 2,5 und 5 Proz. sind ein Maß für die bereits aus dielektrischen Messungen erschlossene verschieden große Deformierbarkeit bei niedrigen Temperaturen. Die Rückfederung nach erfolgter Entlastung, z. B. ausgedrückt in Prozent der bei der Entlastung aufgetretenen Verkürzung der Prüfkörper, bildet einen Anhalt zur Beurteilung der verschieden großen Plastizität. Diese Rückfederung beträgt im vorliegenden Falle für das normale Pech 80 Proz., für das Sonderpech I 42 Proz. und für das Sonderpech II 36 Proz.

Bei einer Prüflast von 10 kg/cm² bleibt die Reihenfolge hinsichtlich Verformbarkeit bei 0° und Plastizitätsgrad dieselbe. Für das normale Pech beträgt jetzt die Verkürzung 1,15 Proz., die Rückfederung 78 Proz. davon; für die Sonderpeche sind die entsprechenden Werte 4,2 und 36 Proz. bzw. 10,5 und 36 Proz.

Gruppe β, Erweichungspunkt 64—65°.

In Tabelle IX und Fig. 12 sind die Werte für die Dielektrizitätskonstante zwischen 100° und der Einfriertemperatur der Dipole zusammengestellt.

Wieder ergibt sich deutlich die verschiedene Lage der Kurven anomaler Dispersion der drei Peche zur Temperaturkoordinate. Ihre Wende-

Tabelle IX. Dielektrizitätskonstante.

Temp. Grad	Normalpech	Sonderpech III	Sonderpech IV
100	4,49	4,05	4,045
90	4,46	4,025	4,035
80	4,265	3,97	4,00
70	4,12	3,885	3,945
60	3,98	3,79	3,865
50	3,87	3,685	3,76
40	3,80	3,59	3,635
30	3,755	3,515	3,50
20	3,735	3,465	3,37
15	3,73	3,455	—
10		3,45	3,295
5		3,445	—
0		3,44	3,27

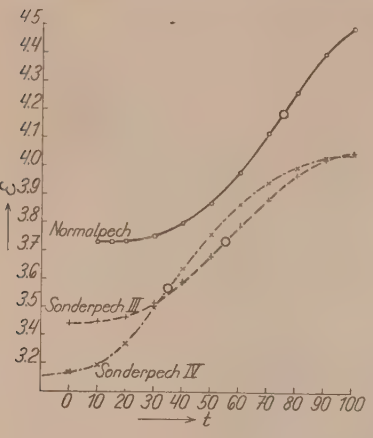

Fig. 12

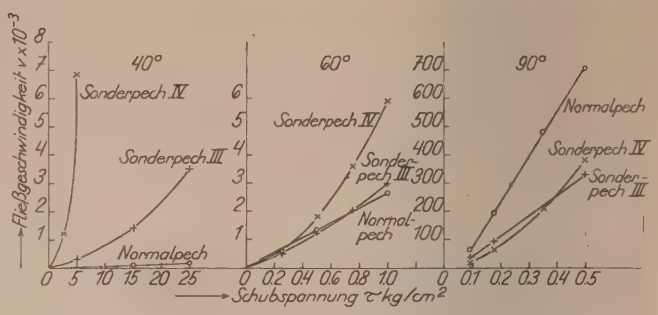

Fig. 13

punkte liegen für das normale Pech bei 75°, für Sonderpech III bei 55° und für Sonderpech IV sogar bei 35°. Damit kann besonders für das Sonderpech IV wieder besonders hohe Plastizität bei tiefen Temperaturen und besonders hoher Fließwiderstand in der Wärme vorausgesagt werden, während das Sonderpech III und vor allem das normale Vergleichspech bei hohen Temperaturen stärker und bei tiefen Temperaturen weniger deformiert werden können.

Zum Vergleich dieser Erkenntnisse mit dem deformationsmechanischen Verhalten sind in Fig. 13 die Fließkurven dieser drei Peche aufgezeichnet, und zwar für die Temperaturen 40, 60 und 90°. Sie bestätigen die aus der Lage der Dispersionskurven gezogenen Schlüsse. Bei 40° wird das normale Pech kaum deformiert, dagegen werden die Sonderpeche III und besonders IV stark verformt und zeigen stark ausgeprägte Strukturviskosität. Bei 60° haben sich die Fließkurven so weit gegeneinander verschoben, daß sich die Kurven für das normale Pech und das Sonderpech III bis auf die durch die Strukturviskosität des letzteren bedingten Abweichungen einigermaßen decken; das Sonderpech IV ist bei niedrigen Schubspannungen bis etwa 0,3 kg/cm² bereits fließfester als das Normalpech, aber gegenüber der Einwirkung höherer Drucke wesentlich plastischer als dieses. Bei 90° fließt das normale Pech erwartungsgemäß am stärksten, die beiden Sonderpeche unterscheiden sich lediglich durch die auch bei dieser Temperatur noch vorhandene starke Strukturviskosität von Sonderpech IV, die offenbar durch einen höheren Gehalt an dispersen Anteilen mit stärkerer Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel bedingt ist.

Die stark ausgeprägte Strukturviskosität der Sonderpeche III und IV geht noch deutlicher aus den Viskositätskurven der Fig. 14 hervor. Dort sind die Logarithmen der Quasiviskositäten als Funktion der Schubspannung τ aufgezeichnet und zwar für die Temperaturen 40—90°. Während die 40°-Kurve für das normale Pech fast unabhängig von der Schubspannung ist, steigen die Viskositätswerte für Sonderpech III und besonders IV mit abnehmender Schubspannung stark an. Auch bei 90° ist die Strukturviskosität des Sonderpeches IV noch wesentlich deutlicher ausgeprägt als bei den beiden anderen Pechen, welche diese Erscheinung bei der angewandten kleinen Schubspannung ebenfalls in geringem Ausmaße zeigen.

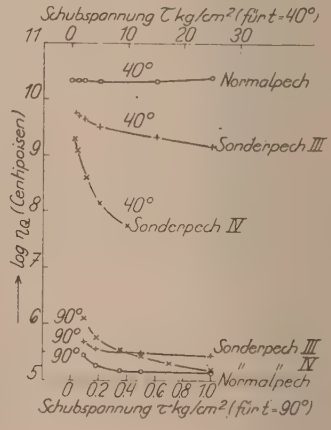

Fig. 14

Abschnitt 2.

Außer den bisher beschriebenen qualitativen Zusammenhängen zwischen der Dielektrizitätskonstante bzw. Form und Lage der Kurven anomaler dielektrischer Dispersion und der absoluten Viskosität der untersuchten Steinkohlenteerpeche konnte auch eine quantitative Beziehung ermit-

telt werden. Es wurde festgestellt, daß für alle untersuchten Teere und Peche der in der II. Mitteilung beschriebenen Stoffgruppen I—V sowie für die in Abschnitt 1 dieser Mitteilung beschriebenen normalen und Sonderpeche bis zu einer Viskosität von 10^5—10^6 Poise die folgenden Gleichungen gelten:

$$\log \int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt = a + b \log \eta \qquad (1)$$

oder

$$\int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt = A \eta^b . \qquad (2)$$

In diesen Formeln erscheint die Dielektrizitätskonstante ε und damit die spezifische dielektrische Verschiebung als Differential einer vorerst unbekannten Materialeigenschaft E, welche die beschriebene einfache Abhängigkeit von der absoluten Viskosität zeigt. Mit Hilfe der in der II. Mitteilung benutzten Beziehung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \qquad (3)$$

läßt sich der Zusammenhang (2) der Dielektrizitätskonstante in einen solchen der Relaxationszeit τ mit der Viskosität umformen. Zur Vereinfachung werden die konstanten Glieder dieser Gleichung zusammengefaßt, und es ergibt sich

$$\frac{m}{e} \int_{t_0}^{t} \frac{dt}{1 + n^2 \tau^2} = A \eta^b . \qquad (4)$$

Bis zu einer absoluten Viskosität von etwa 10^5 bis 10^6 gilt für die Relaxationszeit die weitere Beziehung.

$$\tau = a + \frac{b}{t} . \qquad (5)$$

Setzt man diesen Wert für τ in (4) ein, so erhält man eine direkte Beziehung zwischen t und η, die allerdings nach Auswertung des Integrals zu einem ziemlich unübersichtlichen Ausdruck führt.

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich aus der Überlegung, daß der Betrag von $n^2\tau^2$ wegen des hohen Wertes der angewandten Kreisfrequenz sehr groß wird, so daß er an die Stelle von $1 + n^2\tau^2$ treten kann, also

$$\frac{m}{n^2 e} \int_{t_0}^{t} \frac{dt}{\tau^2} = A \eta^b \qquad (6)$$

substituiert man wieder $\tau = a + \frac{b}{t}$, so ergibt sich

$$\frac{m}{n^2 a^2 e} \int_{t_0}^{t} \frac{t^2\, dt}{\left(t + \frac{b}{a}\right)^2} = A \eta^b . \qquad (7)$$

Auch dieser Ausdruck führt zu einer umständlichen transzendenten Beziehung zwischen Temperatur und Viskosität, deren Auswertung einer späteren Diskussion vorbehalten bleiben soll.

Tabelle X, Gruppe I $\log \int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt$.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
132,5	—	—	1,744
125	—	—	1,706
115	—	1,832	1,618
105	—	1,752	1,513
95	1,911	1,657	1,385
85	1,883	1,542	1,230
75	1,739	1,401	1,039
65	1,624	1,228	0,799
55	1,485	1,011	0,497
45	1,316	0,740	0,126
35	1,109	0,407	0,688—1
25	0,851	0,000	0,140—1
17,5	—	—	0,114—2
15	0,525	0,477—1	—
5	0,114	0,699—2	—
—5	0,602—1	—	—
—15	0,875—2	—	—

Tabelle XI, Gruppe II $\log \int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt$.

Temperatur Grad	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
142,5	—	—	—	1,815	1,764
135	—	—	—	1,779	1,727
125	—	—	1,840	1,697	1,642
115	—	1,844	1,760	1,600	1,541
105	1,875	1,762	1,655	1,483	1,417
95	1,793	1,665	1,551	1,340	1,263
85	1,694	1,549	1,414	1,167	1,079
75	1,574	1,407	1,248	0,960	0,838
65	1,424	1,234	1,045	0,712	0,561
55	1,235	0,980	0,801	0,415	0,214
45	0,992	0,695	0,509	0,061	0,751—1
35	0,756	0,337	0,154	0,602—1	0,140—1
25	0,415	0,903—1	0,699—1	0,875—2	0,114—2
15	0,000	0,398—1	0,000—1	—	—
5	0,477—1	0,699—2	—	—	—
—15	0,699—2	—	—	—	—

Tabelle XII, Gruppe III $\log \int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt$.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
135	—	—	1,756
125	—	—	1,717
115	—	1,762	1,629
105	—	1,678	1,522
95	1,738	1,576	1,390
85	1,640	1,453	1,227
75	1,516	1,295	1,023
65	1,359	1,096	0,771
55	1,158	0,844	0,455
45	0,981	0,522	0,051
35	0,624	0,106	0,512—1
25	0,205	0,544—1	0,699—2
15	0,653—1	0,629—2	—
5	0,875—2	—	—

Tabelle XIII, Gruppe IV $\log \int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt$.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
125	—	—	1,734
115	—	1,779	1,647
112,5	1,809	—	—
105	1,771	1,697	1,543
95	1,686	1,600	1,420
85	1,584	1,484	1,274
75	1,459	1,343	1,099
65	1,305	1,169	0,888
55	1,111	0,954	0,636
45	0,866	0,690	0,337
35	0,556	0,357	0,966—1
25	0,146	0,914—1	0,439—1
15	0,574—1	0,290—1	0,398—2
5	0,699—2	0,301—2	—

Tabelle XIV, Gruppe V $\log \int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt$.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
132,5	—	—	—	1,636
125	—	—	—	1,599
122,5	—	—	1,694	—
115	—	—	1,657	1,516
105	—	1,672	1,575	1,419
95	1,676	1,593	1,478	1,306
85	1,596	1,499	1,361	1,173
75	1,503	1,387	1,232	1,015
65	1,391	1,234	1,074	0,829
55	1,256	1,095	0,885	0,598
45	1,093	0,906	0,653	0,304
35	0,898	0,672	0,371	0,910—1
25	0,663	0,380	0,000	0,328—1
17,5	—	—	—	0,114—2
15	0,385	0,000	0,477—1	—
5	0,051	0,477—1	0,699—2	—
—5	0,602—1	0,699—2	—	—
—15	0,875—2	—	—	—

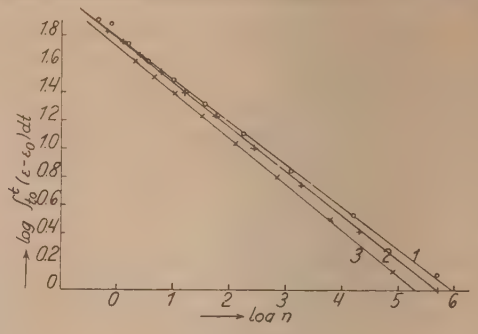

Fig. 15

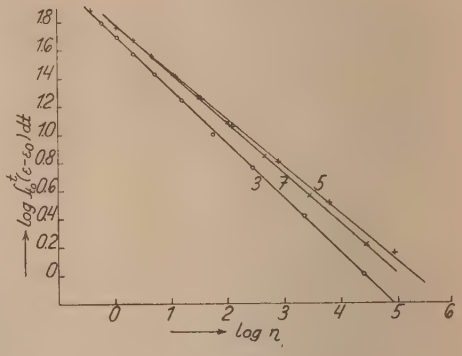

Fig. 16

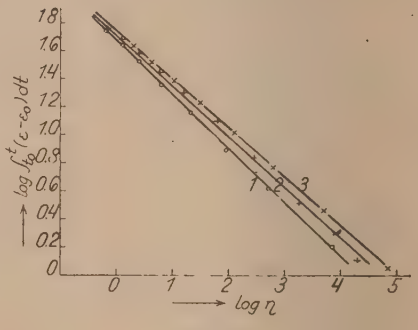

Fig. 17

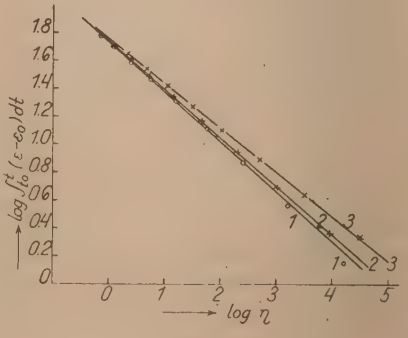

Fig. 18

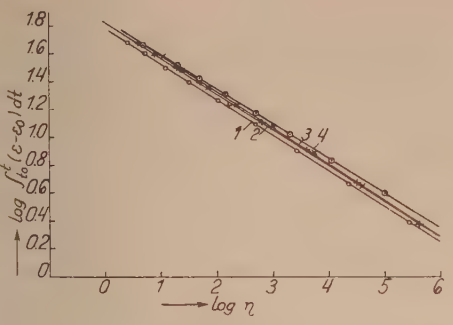

Fig. 19

In den Tabellen X—XIV sind zunächst die zu den Stoffgruppen I—V der II. Mitteilung gehörigen Werte dieser bestimmten Integrale ermittelt und in den Fig. 15—19 als Funktion von $\log \eta$ aufgezeichnet.

Der oben angegebene Zusammenhang zwischen einer DK-Funktion und der Viskosität ist also bei allen untersuchten Teeren und Pechen unabhängig von Herkunft und Zusammensetzung vorhanden.

Für die in der vorliegenden III. Mitteilung beschriebenen Normalpeche und Sonderpeche ist diese Abhängigkeit von der Viskosität, soweit letztere in absolutem Maß bestimmt wurde, in den folgenden Tafeln und Kurven zusammengestellt, und zwar für die Sonderpeche I und II und das im Erweichungspunkt entsprechende Normalpech in Tabelle XV und Fig. 20 und für die Sonderpeche III und IV und das zugehörige Normalpech in Tabelle XVI und Fig. 21.

Tabelle XV.

Temp. Grad	$\log \eta_0$, $\tau = 0{,}5$ kg/cm²			$\log \int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt$		
	Normalpech	Sonderpech I	Sonderpech II	Normalpech	Sonderpech I	Sonderpech II
25	10,23	9,96	9,80	0,699—2	0,352	0,574—1
35	8,80	8,82	8,61	0,477—1	0,699	0,079
45	7,65	7,76	7,52	0,000	0,973	0,481
55	6,47	6,81	6,50	0,380	1,188	0,801
65	5,55	5,95	5,55	0,677	1,358	1,055
75	4,80	5,20	4,72	0,915	1,490	1,255
85	4,13	4,60	4,06	1,109	1,597	1,412
95	3,69	—	—	1,270	—	—

Tabelle XVI.

Temp. Grad	$\log \eta_0$, $\tau = 0{,}5$ kg/cm²			$\log \int_{t_0}^{t} (\varepsilon - \varepsilon_0)\, dt$		
	Normalpech	Sonderpech III	Sonderpech IV	Normalpech	Sonderpech III	Sonderpech IV
35	—	10,22	9,53	—	0,267	0,831
45	9,34	9,27	8,60	0,227	0,583	1,055
55	8,15	8,35	7,77	0,561	0,833	1,232
65	7,35	7,43	7,17	0,835	1,033	1,375
75	6,35	6,52	6,43	1,059	1,195	1,492
85	5,50	5,75	5,75	1,242	1,327	1,589
95	4,82	5,12	5,12	1,391	1,435	1,671

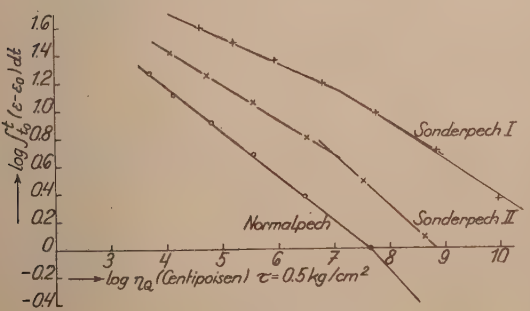

Fig. 20

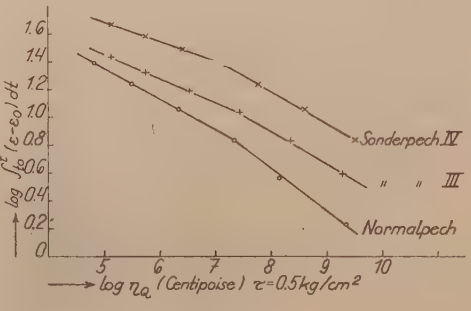

Fig. 21

Zusammenfassung.

Für die in vorstehendem Abschnitt beschriebenen großtechnisch hergestellten Steinkohlenteerpeche läßt sich die Brauchbarkeit dielektrischer Untersuchungen dahin formulieren, daß die Bestimmung des Absolutwertes der Dielektrizitätskonstante der Mischungskomponenten und die Lagebestimmung des Gebietes anomaler Dispersion Voraussagen über den Lösungs- bzw. Quellungszustand der erhaltenen Weichpeche und über ihr Verhalten bei mechanischer Deformation ermöglicht. Die bei den Teersonderpechen festgestellte Verschiebung des Dispersionsgebietes nach tiefen Temperaturen eröffnet aber auch Ausblicke auf weitere Auswertungsmöglichkeiten dielektrischer Messungen bei der Erforschung der für die Verarbeitung und den Bestand bituminöser Schutzfilme gleichwichtigen Benetzungs-, Verdrängungs- und Adhäsionserscheinungen. Es ist bekannt, wie sehr z. B. die Benetzung von Grenzflächen nicht nur durch die chemische Zusammensetzung, sondern vor allem durch die Konfiguration der Moleküle der benetzenden Flüssigkeit und damit ihre Ladungsverteilung gelenkt wird. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, daß eine bei Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes erkennbare stärkere Molekülbeweglichkeit auch bei tieferen Temperaturen, wie sie sich aus der Lage des Dispersionsgebietes ergibt, sich auch bei Situationen und Vorgängen günstig bemerkbar machen muß, die mit der für die Wirksamkeit eines Schutzfilms so wesentlichen Eigenschaft der Adhäsion zusammenhängen.

Die Durchrechnungsbeziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und absoluter Viskosität ergab bei allen untersuchten Steinkohlenteeren und -pechen bei niedrigen und mittleren Viskositäten einen einfachen quantitativen Zusammenhang.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Riga, Analytisches Laboratorium (Vorstand: Prof. Dr. M. Straumanis).

Kasein im gemischten Dispersionsmittel.

Von B. Jirgensons (Riga). (Eingegangen am 7. Mai 1942)

In dieser Mitteilung werden weitere Versuche über die Koagulation des Kaseins durch Elektrolyte und variierende Konzentrationen einiger organischer Stoffe beschrieben[1]).

Bekanntlich gehört Kasein zu denjenigen lyophilen Kolloiden, die durch Salze relativ leicht koagulierbar sind. Besonders leicht ist Kasein (Natriumkaseinat) durch Salze der Erdalkalien sowie durch Schwermetallsalze fällbar[2]). Auch durch Alkohol kann die Koagulation erzielt werden, aber nur dann, wenn das p_H der Lösung unweit vom isoelektrischen Punkt liegt. Die Fällbarkeit durch Alkohol oder Azeton ist aber auch von der Konzentration des Kaseins abhängig, und zwar ist Kasein aus konzentrierten Lösungen leichter fällbar als aus verdünnten.

Diese Tatsachen wurden nun in dieser Versuchsreihe näher untersucht. Von den verwendeten organischen Stoffen besonders merkwürdig verhielt sich Dioxan, mit dem verdünnte Kaseinsole leichter fällbar sind als konzentrierte.

Weiter wurden die Versuche kombinierter Koagulation durch Salz und Nichtelektrolyt fortgesetzt. Es wurde schon früher gefunden (loc. cit. Fußnote 1), daß bei der Koagulation durch Salz und variierende Konzentration z. B. eines Alkohols, der letzte entweder sensibilisierend oder stabilisierend wirkt. Ist die Salzkonzentration klein, so wirken die Alkohole (unabhängig von der zugefügten Menge) nur sensibilisierend. Wird dagegen die Koagulation durch große Salzkonzentration ausgeführt, so ist bei etwa 30—60 Vol.-Proz. der organischen Flüssigkeit Stabilisation zu beobachten. Besonders stark stabilisierend wirkt Propylalkohol. Die Gemische mit 50 Vol.-Proz. Propylalkohol und 0,3—0,5 Mol/Liter $CaCl_2$ sind ganz klar und unbegrenzt beständig. In solchen Alkohol-Wasser-Salzgemischen kann man auch große Mengen des Kaseins direkt auflösen, besonders leicht unter Erwärmung. Entsprechende Gemische mit Äthylalkohol oder Azeton sind weniger beständig.

Von den organischen Stoffen wurden früher nur solche genommen, die im Wasser neutral reagieren. Auch von den Salzen wurden meistens solche mit neutraler Reaktion genommen. Das wurde mit der Absicht getan, das p_H des Gemisches möglichst wenig zu ändern. Es wurde aber bald festgestellt, daß das p_H bei den oben beschriebenen Stabilisations- und Peptisationserscheinungen keine wesentliche Rolle spielt. Das

[1]) Vgl. B. Jirgensons, Kolloid-Z. **46**, 114 (1928); **47**, 236 (1929); Kolloid-Beih. **44**, 285 (1936); Kolloid-Z. **99**, 89 (1942).

[2]) H. R. Kruyt, H. Lier, Kolloid-Beih. **28**, 407 (1929).

wurde auch durch die hier mitgeteilten Versuche bestätigt. In diesen Versuchen wurden unter anderem auch solche sauer und basisch reagierenden organischen Stoffe, wie Essigsäure, Pyridin und β-Picolin, verwendet. Es wurde dabei die merkwürdige Tatsache festgestellt, daß diese Stoffe im allgemeinen ebenso wirken wie z. B. Propylalkohol oder Dioxan. Statt der Salze wurden ferner einige anorganische Säuren genommen. Bei der kombinierten Koagulation des Kaseinats durch HCl und variierende Konzentrationen von Alkohol oder Azeton wirkt HCl ebenso wie z. B. $CaCl_2$, $MnCl_2$ und andere Salze. Durch große Konzentrationen der organischen Stoffe werden die Eigenschaften des Dispersionsmittels im Grunde geändert, wobei auch der Zustand der Elektrolyte beeinflußt wird. Besonders stark stabilisierend wirken diejenigen organischen Stoffe, die eine kleine Dielektrizitätskonstante haben, wobei auch die Dissoziation der Elektrolyte zurückgedrängt wird.

Nicht weniger interessant ist auch die Tatsache, daß solche basisch reagierenden Stoffe, wie Pyridin und Picolin, auf ein Kaseinsol, das ursprünglich ein $p_H = 6{,}1$ hatte, in einer Reihe mit $CaCl_2$ auch sensibilisierend wirken können. Als Base sollte Pyridin die Beständigkeit des Kaseinats nur erhöhen. Wenn aber Pyridin auch sensibilisierend wirkt (im Falle geringer Konzentration, vgl. den experimentellen Teil), d. h. im Prinzip ebenso wie z. B. Alkohol, so bedeutet das wiederum, daß das p_H auf diese Vorgänge keinen wesentlichen Einfluß hat. Maßgebend sind die dielektrischen Eigenschaften des Mediums sowie die Oberflächenwirkung der organischen Stoffe, wobei unter anderem auch die Adsorption bzw. Bindung der Elektrolyte an der Teilchenoberfläche beeinflußt wird[3]).

Beschreibung der Versuche.

Es wurde mit Solen des Natriumkaseinats gearbeitet. 2 g Kasein (nach Hammarsten) wurde in 100 cm³ 0,01 n NaOH gelöst. Die Peptisation erfolgt langsam. Das Gemisch wird oft umgerührt und nach 24 Stunden von einem sehr kleinen ungelösten Anteil durch Filtrieren befreit. Die Sole sind sehr schwach opaleszierend und haben ein $p_H = 6{,}0$—$6{,}2$. Durch 2 n NaCl kann nur eine schwache Trübung, aber keine vollständige Koagulation erzielt werden. Auch bei der Hinzugabe von größeren Mengen des Alkohols oder Azetons wurde nur eine zunehmende Opaleszenz, aber keine vollständige Ausflockung festgestellt. Für die Fällungsversuche mit Alkoholen, Azeton und Dioxan wurde ein 10proz. Kaseinsol hergestellt, wobei 10 g Kasein in 100 cm³ 0,05 n NaOH peptisiert wurden. Für die Versuche wurden immer nur frisch hergestellte, höchstens 2 Tage alte Sole verwendet.

[3]) E. Graf, Kolloid-Beih. **46**, 229 (1937).

Die Versuche wurden weiter in zweierlei Art angestellt. Erstens wurde ein bestimmtes Volumen (v_0) des Kaseinatsols mit einer organischen Flüssigkeit bis zur Trübung titriert. Wird dabei v cm³ des Nichtelektrolyts verbraucht, so kann leicht die für die Fällung oder Koagulation nötige Konzentration des Nichtelektrolyts errechnet werden. Zweitens wurden Reihenversuche angestellt. In eine Reihe von Reagenzgläsern wurde eine bestimmte Menge des Sols, sowie Salz, Nichtelektrolyt und destilliertes Wasser gegeben, vermischt und die Koagulation beobachtet. In der Regel wurden Reihen angestellt, wo die Konzentration des Kolloids und des Salzes konstant war und die Konzentration des organischen Stoffes variiert wurde. Die Reihen bestanden meist aus 8—10 Reagenzgläsern. Jede Reihe wurde mindestens 1 Tag beobachtet. Das Volumen einzelner Gemische in den Reihen war immer konstant — 10 cm³.

Die Titrationsversuche wurden mit Methyl- und Propylalkohol, sowie Azeton und Dioxan ausgeführt. In Abwesenheit von Salz sind scharfe Endpunkte nur mit Dioxan zu erhalten. In Gegenwart von Salz kann man die Trübungspunkte am besten mit Azeton bestimmen. Bei der Titration mit einem Alkohol kommt die verstärkte Opaleszenz und Trübung nur sehr allmählich zutage, und es ist schwer, den Endpunkt scharf zu bestimmen. Deswegen wurde auch für die Molekulargewichtsbestimmungen der Abbauprodukte des Kaseins (sowie anderer Proteine) Azeton verwendet[4]). Die Resultate sind aus der Tabelle I und Fig. 1 ersichtlich.

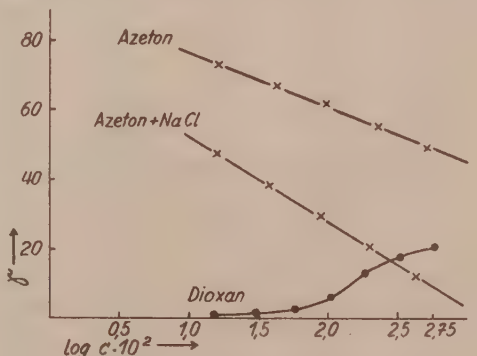

Fig. 1. Die Abhängigkeit der für die Fällung notwendigen Konzentration des Nichtlösungsmittels (γ) von der Konzentration des Kaseins am Trübungspunkt (c).

Die Konzentration des Kaseins wurde in diesen Versuchen durch fortschreitende Verdünnung eines konzentrierten Kaseinatsols mit Wasser vermindert. Wurde auch Salz zu der Urlösung zugesetzt, so bleibt das Verhältnis der Salz- zu der Kaseinatkonzentration zwar konstant, in dem Dispersionsmittel aber wird die Salzkonzentration immer kleiner. Verdünnt man dagegen mit einer entsprechenden Salzlösung, so bleibt die Salzkonzentration im Medium konstant, vergrößert sich aber im Verhältnis zum Kasein. Die Werte der Fällbarkeit mit abnehmender Konzentration ändern sich dabei nur wenig (Tabelle II).

[4]) B. Jirgensons, J. prakt. Chem. **159**, 303 (1942); Kolloid-Z. **89**, 70 (1942); J. prakt. Chem. **160**, 21 (1942).

Tabelle I. Fällungstitration des Natriumkaseinats variierter Konzentration bei + 15°. Für die Titration genommen 5,0 cm³ der Lösung (v_0); c_0-Konzentration des titrierten Kaseins in Prozent; v — verbrauchte cm³ des Nichtlösungsmittels. Konzentration des Nichtlösungsmittels am Trübungspunkt $\gamma = \frac{v}{5{,}0 + v} \cdot 100$ Vol.-Proz. Konzentration des Kaseins am Trübungspunkt

$$c = \frac{5{,}0}{5{,}0 + v} \cdot C_0.$$

C_0 Proz.	v ccm	γ Vol.-Proz.	c Proz.	$\log c \cdot 10^2$
Azeton, ohne Salzzusatz				
10,0	4,8	49,0	5,10	2,70
5,0	6,1	55,0	2,25	2,35
2,5	7,9	61,3	0,97	1,98
1,25	9,9	66,5	0,42	1,62
0,625	14,0	73,7	0,165	1,21
Azeton, Kaseinat + NaCl 1,0 n im Gemisch				
5,0	0,68	11,9	4,4	2,64
2,5	1,30	20,6	1,99	2,29
1,25	2,10	29,6	0,88	1,94
0,625	3,05	37,9	0,39	1,58
0,312	4,52	47,5	0,16	1,21
50 Proz. Dioxan in Abwesenheit von Salz				
10,0	3,58	20,8	5,83	2,76
5,0	2,74	17,7	3,23	2,51
2,5	1,76	13,0	1,85	2,26
1,25	0,70	6,1	1,10	2,04
0,625	0,34	3,2	0,58	1,76
0,312	0,20	1,9	0,30	1,47
0,156	0,11	1,05	0,15	1,18
n-Propylalkohol in Abwesenheit von Salz				
10,0	4,8	49	5,1	2,70
5,0	5,9	54	2,3	2,36
2,5	7,3	59	1,14	2,05
1,25	9,7	66	0,42	1,62
0,62	12,2	71	0,18	1,25
Methylalkohol, Kaseinat + NaCl 0,4 n im Gemisch				
4,0	0,8	13,7	3,4	2,53
2,0	1,4	21,8	1,56	2,91
1,0	1,8	26,5	0,77	0,88
0,5	4,5	42,4	0,26	0,41

Tabelle II. Fällungstitration bei variierter Konzentration des Kaseins. Urlösung verdünnt mit Salzlösung. Bezeichnungen wie in Tabelle I.

C_0	v ccm	γ Proz.
Azeton, NaCl 0,2 n		
4,0	0,93	15,7
2,0	1,07	17,6
1,0	1,02	16,9
0,50	1,10	18,0
0,25	1,12	18,3
Azeton, $NaNO_3$ 0,4 n		
4,0	1,30	20,6
2,0	1,40	21,9
1,0	1,42	22,1
0,5	1,64	24,7
0,25	1,87	27,2

Aus diesem Tatsachenmaterial ist zu ersehen, daß im allgemeinen ein linearer Zusammenhang zwischen γ und log c besteht[5]). Mit wachsendem c werden die γ-Werte kleiner. Verdünnt man aber die Urlösung mit der entsprechenden Salzlösung, so ist nur eine sehr geringe Zunahme der γ-Werte mit der Verdünnung zu beobachten. Wie es auf Grund früherer Arbeiten auch zu erwarten war, braucht man, in Gegenwart von Salz, für die Fällung weniger Nichtlösungsmittel als in Abwesenheit des Salzes[5a]).

Aus der Tabelle I und Fig. 1 ist außerdem zu ersehen, daß Dioxan in seiner Wirkung sehr stark von den anderen organischen Stoffen sich unterscheidet. Für verdünnte Lösungen des Kaseinats braucht man, um eine Trübung hervorzurufen, weniger Dioxan als für konzentrierte. Außerdem besteht auch kein linearer Zusammenhang zwischen γ und log c. Solches Verhalten ist schwer verständlich, da Dioxan z. B. dem Azeton ähnlich ist. Dioxan ist eine neutrale, relativ beständige Verbindung und hat auch keine chemisch aktiven Gruppen. Im Vergleich zu den Alkoholen und Azeton hat Dioxan nur eine relativ kleine Dielektrizitätskonstante[6]) von etwa 2—3.

In den folgenden Tabellen und Figuren sind nun die Ergebnisse der Reihenversuche dargelegt. Der Flockungszustand ist durch konventionelle Zahlen charakterisiert. Die Zahlen bedeuten folgendes:

0 — ganz klar, keine Trübung
1—4 — schwache Trübung, Opaleszenz
5—6 — mittelstarke Trübung oder starke Opaleszenz
7—8 — sehr starke Trübung
9—11 — teilweise Ausflockung (sichtbare Flocken, Niederschlag)
12 — vollständige Koagulation

Aus der Tabelle III ist nun erstens die Beständigkeit eines verdünnten Kaseinatsols unter Einfluß verschiedener Konzentration des Dioxans zu ersehen. Ein gemischtes Dispersionsmittel, das aus Wasser und 40—70 Vol.-Proz. Dioxan besteht, wirkt also in Abwesenheit wie auch in Gegenwart von einem Elektrolyt stark stabilisie-

[5]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 321 (1937); G. V. Schulz, B. Jirgensons, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 105 (1940); B. Jirgensons, Biochem. Z. **310**, 325 (1942).

[5a]) Im Falle der Gelatine dagegen braucht man, in Gegenwart von Salz, für die Fällung mehr Azeton als in Abwesenheit des Salzes; vgl. B. Jirgensons, Biochem. Z. **310**, 325 (1942); Kolloid-Z. **99**, 89 (1942).

[6]) P. Farkas, Z. Elektrochem. **38**, 654 (1932); H. Ulich, W. Nespital, Z. physik. Chem., Abt. B **16**, 221 (1932).

Tabelle III. 0,2 Proz. Kasein in Dioxan-Wassergemischen, ohne und mit Elektrolytzusatz.

Vol.-Proz. Dioxan	0	2,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	60,0	70,0	80,0
Flockung nach 5 Min.	0	2	4	8	4	0	0	0	0	6
Flockung nach 24 Stdn.	0	3	6	10	6	0	0	0	0	11
mit HCl 0,1 n (im Gemisch)										
Flockung nach 5 Min.	0	3	5	3	2	1	0	0	0	10
Flockung nach 24 Stdn.	0	4	6	3	2	1	0	0	0	12
mit $CaCl_2$ 0,2 Mol/Liter des Gemisches										
Flockung nach 5 Min.	3	7	10	11	9	6	2	0	0	
Flockung nach 24 Stdn.	8	8	12	12	12	8	4	0	0	

Tabelle IV. 0,2 Proz. Kasein in n-Propylalkohol-Wassergemischen mit Elektrolytzusatz.

Vol.-Proz. Propylalkohol	0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	75,0
mit HCl 0,1 n im Gemisch									
Flockung nach 5 Minuten	0	3	3	2	1	0	0	0	2
Flockung nach 40 Stunden	0	4	5	5	1	0	0	0	4
mit NaCl 0,4 Mol/Liter des Gemisches									
Flockung nach 5 Minuten	1	1	2	7	0	0	0	2	
Flockung nach 40 Stunden	1	2	6	10	2	0	0	4	

rend. Diese Resultate zeigen auch, daß bei der Fällungstitration durch Dioxan, wenn von diesem Fällungsmittel viel zugesetzt wird, eine Peptisation der gebildeten Flocken erfolgen kann. Hinsichtlich der Stabilisation verhielt sich Dioxan ebenso wie z. B. Propylalkohol, wie es aus der Tabelle IV und Fig. 2 ersichtlich ist. Andererseits wirkt Salzsäure fast ebenso wie Salze.

Mit Äthylalkohol ist eine schwache, mit Methylalkohol keine Stabilisation zu beobachten (in Gegenwart von 0,1 n HCl, Tabelle V).

Wird Kasein nur durch Säure koaguliert, so wird bei 0,0005 bis 0,002 n H^+ Flockung, bei 0,003—0,1 n H^+ eine vollständige Peptisation, und bei noch höherem H^+

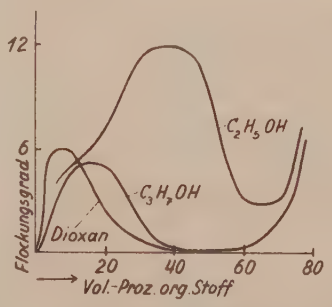

Fig. 2. 0,2 Proz. Kasein in Gemischen von organischen Stoff und Wasser, in Gegenwart von 0,1 n HCl. Flockungsgrad nach 24 Stunden.

Tabelle V. 0,2 Proz. Kasein in CH_3OH—H_2O oder C_2H_5OH—H_2O-Gemischen mit 0,1 n HCl.

Vol.-Proz. des Alkohols	0	5,0	10,0	20,0	30	40	50	60	70	85
Methylalkohol										
Flockung nach 5 Min.	0	4	6	7	4	4	2	2	2	2
Flockung nach 30 Stdn.	2	5	7	10	8	11	11	10	10	10
Äthylalkohol										
Flockung nach 5 Min.	0	3	5	5	4	3	1	1	2	3
Flockung nach 30 Stdn.	2	3	5	7	11	12	7	3	3	12

wieder Flockung beobachtet. $CaCl_2$ koaguliert das Kasein am besten bei der Konzentration 0,01 bis 0,1 Mol/Liter, bei noch größerer Konzentration aber wieder schlechter[7]).

In der Tabelle VI ist ferner die Beständigkeit des Kaseins in Eisessig-Wassergemischen ersichtlich. In Abwesenheit von Salz wirken große Mengen der Essigsäure stark peptisierend. In Gegenwart von Salz dagegen wirkt Essigsäure ebenso

[7]) Vgl. die Arbeit von Kruyt und Lier (loc. cit.).

Tabelle VI. 0,2 Proz. Kasein in CH_3COOH—H_2O-Gemischen.

Vol.-Proz. CH_3COOH	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60	80
Ohne Salz										
Flockung nach 5 Min.	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
Flockung nach 40 Stdn.	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0
$CaCl_2$ 0,2 Mol/Liter des Gemisches										
Flockung nach 5 Min.	4	10	10	11	11	11	11	2	0	0
Flockung nach 40 Stdn.	8	12	12	12	12	12	12	6	0	0
CH_3COONa 0,2 Mol/Liter des Gemisches										
Flockung nach 5 Min.	1	9	11	11	11	11	11	4	1	
Flockung nach 40 Stdn.	2	11	12	12	12	12	12	7	1	

wie Dioxan oder Propylalkohol, d. h. bei 1—20 Vol.-Proz. sensibilisierend, bei 40—70 Vol.-Proz. aber stabilisierend.

Auch Pyridin und Picolin zeigten dasselbe Verhalten, wie es aus der Tabelle VII und VIII ersichtlich ist.

Tabelle VII. 0,2 Proz. Kasein in Pyridin-Wassergemischen.

Vol.-Proz. Pyridin	0	1,0	2,0	4,0	10	20	40	60	80
mit $CaCl_2$ 0,02 Mol/Liter des Gemisches									
Flockung nach 5 Minuten	4	3	4	5	6	7	0	0	0
Flockung nach 24 Stunden	6	6	6	7	8	10	1	0	0
mit $CaCl_2$ 0,2 Mol/Liter des Gemisches									
Flockung nach 5 Minuten	4	6	7	8	9	0	0	0	0
Flockung nach 24 Stunden	7	7	8	10	10	0	0	0	0

Tabelle VIII. 0,2 Proz. Kasein in β-Picolin-Wassergemischen. $CaCl_2$ 0,2 Mol/Liter.

Vol.-Proz. Picolin	0	1	2	5	10	20	40	60
Flockung nach 5 Minuten	4	5	7	10	10	1	0	0
Flockung nach 24 Stunden	6	9	10	11	11	2	0	0

Die Basen Pyridin und Picolin wirken also fast ebenso wie Propylalkohol, Dioxan oder Eisessig. Diese Ergebnisse sind noch übersichtlicher in der Fig. 3 dargestellt. In allen Reihen, wo die Gemische auch Elektrolyt enthalten, ist eine

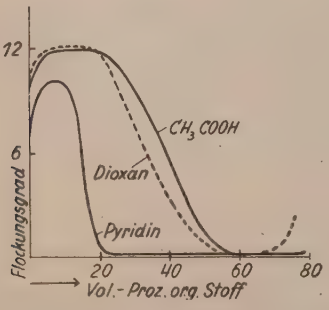

Fig. 3. 0,2 Proz. Kasein in CH_3COOH—Wasser-, Dioxan—Wasser- und Pyridin—Wasser-Gemischen, in Gegenwart von $CaCl_2$ 0,2 Mol/Liter des Gemisches. Flockungsgrad nach 24 Stunden.

Flockungszone (Sensibilisation) und eine Peptisationszone (Stabilisation) ersichtlich.

Zusammenfassung.

Die Sole des Natriumkaseinats variierter Konzentration wurden durch Alkohole, Azeton und Dioxan bis zur Trübungsbildung titriert und die für die Koagulation notwendigen Konzentrationen (γ) der Nichtelektrolyte bestimmt. Für die Alkohole und Azeton sind diese Konzentrationen umgekehrt proportional der Kaseinkonzentration (c), wobei zwischen γ und $\log c$ eine lineare Beziehung besteht. Im Falle des Dioxans sind die Verhältnisse komplizierter.

Es wurde die Beständigkeit des Na-Kaseinats in verschiedenen aus Wasser und einem organischen Stoff zusammengesetzten Dispersionsmitteln in Abwesenheit und in Gegenwart von Elektrolyt beobachtet. Von den organischen Stoffen wurden Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol, Dioxan, Eisessig, Pyridin und β-Picolin untersucht, wobei die Konzentration dieser Stoffe von 1 bis 80

Vol.-Proz. variiert wurde. In Gegenwart von Elektrolyt, z. B. 0,1 n HCl oder 0,2 Mol/Liter $CaCl_2$ sind die Sole mit 1—20 Vol.-Proz. organischem Stoff unbeständig (Sensibilisation), mit 40—70 Vol.-Proz. organischem Stoff aber beständig (Stabilisation). Diese Sensibilisation und Stabilisation ist unabhängig von dem sauren oder basischen Charakter der Stoffe, da Eisessig im allgemeinen ebenso wirkt wie Propylalkohol oder sogar wie z. B. Pyridin.

* * *

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. chem. M. Straumanis, dankt Verfasser für das große Entgegenkommen, das er ihm bei der Ausführung dieser Arbeit zeigte.

Aus dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau.

Bemerkungen zu der Arbeit von A. Matthes betreffend

„Die begriffliche und rechnerische Behandlung eines Teilchengrößenabbaues bei der Zellulose".

Von O. Eisenhut.

(Eingegangen am 3. Juni 1942)

In seiner Arbeit „Die begriffliche und rechnerische Behandlung eines Teilchengrößenabbaues bei der Zellulose" in Bd. 98, S. 319 der vorliegenden Zeitschrift bemerkt A. Matthes, daß die Verhältnisse beim Abbau der Zellulose durch Alkalireife anders gefunden werden als in der Arbeit von O. Eisenhut, „Beitrag zur Frage des oxydativen Abbaues von Zellulose" im Journal für praktische Chemie. In der letztgenannten Arbeit wurde festgestellt, daß sich der Ablauf des Spaltungsvorganges der Zellulosemoleküle nach einer gewissen Korrektur im scheinbaren Gegensatz zu dem Befund bei Matthes durch die Gleichung einer Reaktion nullter Ordnung beschreiben läßt. Dazu ist erforderlich, etwa 40—50 Einheiten (nach späteren nicht veröffentlichten Beobachtungen beträgt dieser Wert sogar etwa 80 Einheiten) von den beobachteten Polymerisationsgradwerten abzuziehen, um die richtigen Koordinatenwerte zu erhalten. Diese Feststellung bedeutet, daß eine Verzögerung in der Spaltungsreaktion, genau so wie sie bei Matthes ebenfalls beobachtet wurde, eintritt, und sagt aus, daß sich über den Reaktionsablauf nullter Ordnung des Zelluloseabbaues ein zweiter gesetzmäßiger mit fortschreitendem Zerfall zunehmender Vorgang lagert. Über denselben ließ sich der Verfasser folgendermaßen aus: „Die Ursache dieser konstanten Differenz ist bis jetzt noch unbekannt, wenngleich man auch jetzt schon verschiedene mehr oder weniger begründete Ansichten darüber anführen könnte."

Es wurde nun unter Zugrundelegung der aus der Fig. 4 der Matthes'schen Arbeit rückwärts errechneten Polymerisationsgrade dieselbe Darstellung des Polymerisationsgradablaufes wie in der zitierten Arbeit Seite 344, Abb. 4, versucht. Dabei zeigte sich, daß die Geschwindigkeit des Abbaues gemessen durch die Polymerisationsgradabnahme ebenfalls nach der Gleichung einer Reaktion nullter Ordnung verläuft, wenn man von den aus Fig. 4 durch Umrechnung gewonnenen Polymerisationsgradwerten jeweils etwa 80 bis 100 Einheiten abzieht. Eine genauere Angabe des Wertes ist entsprechend den Fehlermöglichkeiten bei der Ermittlung der Werte nicht möglich, jedoch lassen die gefundenen Werte erkennen, daß dieselben von der gleichen Größenordnung wie oben ausgeführt sind. Damit dürfte gezeigt sein, daß eine Übereinstimmung der Befunde des Herrn Matthes mit den früheren Messungen vorliegt.

Zum 60. Geburtstag von Franz Skaupy.

Am 20. Juni 1942 feiert Professor Dr. Franz Skaupy, Berlin, seinen 60. Geburtstag. Dieser Tag gibt Anlaß zu einer Würdigung der wissenschaftlichen und technischen Arbeiten des Jubilars.

Skaupy, ein gebürtiger Wiener, entstammt der Schule von Prof. Wegscheider. Seine ausgesprochene Neigung, technische Probleme mit wissenschaftlichen Mitteln zu bearbeiten, führten ihn früh zur Osram, in deren Vorstand er berufen wurde, und ließ ihn als den geeigneten Mann für die Geschäftsführung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung erscheinen. Die große Zahl seiner in den letzten 25 Jahren veröffent-

entfällt auf einen Grundbaustein anteilmäßig eine halbe Bruchstelle. Der Polymerisationsgrad 2 ist damit identisch mit dem Spaltungsgrad 0,5.

Denken wir uns in Verallgemeinerung dieses Gedankenganges die Spaltung lediglich bis zum Durchschnittspolymerisationsgrad P ausgeführt, so entfällt auf einen Grundbaustein durchschnittlich anteilmäßig $\frac{1}{P}$-tel Bruchstelle, d. h. der Polymerisationsgrad P ist identisch mit dem Spaltungsgrad $\frac{1}{P}$.

Ganz allgemein ergibt sich also zwischen Spaltungsgrad S und Polymerisationsgrad P die rechnerische Beziehung:

$$S = \frac{1}{P},$$

der Spaltungsgrad ist gleich dem reziproken Polymerisationsgrad, so daß man (z. B. für die Zellulose) folgende Tabelle aufstellen kann:

Polymerisationsgrad		Spaltungsgrad
2000	entspricht	0,0005
1000	,,	0,001
500	,,	0,002
250	,,	0,004
200	,,	0,005
125	,,	0,008
100	,,	0,010

Hieraus wird die Richtigkeit unserer Angabe ohne weiteres ersichtlich, daß man den Spaltungsgrad in gleicher Weise wie den Polymerisationsgrad selbst zur Kennzeichnung einer vorliegenden Teilchengröße gebrauchen kann.

Sinngemäß kommt dabei der über alle Maßen hohen Bezugsteilchengröße der Spaltungsgrad Null zu. Dem Abstieg von dieser Teilchengröße bis zum Polymerisationsgrad Eins herunter entspricht ein Anwachsen des Spaltungsgrades von Null bis Eins. Alle theoretisch möglichen Werte des Spaltungsgrades sind also in dieses kleine Intervall eingeschlossen. Das praktisch in Frage kommende Intervall ist noch wesentlich kleiner, es liegt bei der Zellulose, wie gezeigt, zwischen 0,0005 und 0,0100. Zweckmäßig drückt man deshalb den Spaltungsgrad als Vielfaches von 10^{-3} aus, z. B.

$$0{,}500 \cdot 10^{-3}$$
$$1{,}000 \cdot 10^{-3}$$
$$2{,}000 \cdot 10^{-3} \text{ usw.}$$

Die Angabe von drei Stellen hinter dem Komma verbürgt in jedem Falle die notwendige Genauigkeit.

Es wäre abwegig, in der Zusammendrängung der praktisch möglichen Werte auf ein so kleines Intervall einen Nachteil des Spaltungsgradmaßstabes zu erblicken, denn der Gang der Werte in diesem kleinen Intervall entspricht durchaus dem tatsächlich stattfindenden Anstieg der Bruchstellen pro Grundbaustein. Diese Zusammendrängung gibt also vollkommen die Verhältnisse wieder, die bei der Charakterisierung einer Massenaufteilung durch die Zahl der Bruchstellen anstatt durch die Größe der Bruchstücke auftreten, und die gerade bei den hier angeschnittenen Fragen berücksichtigt werden müssen[3]).

Es sei darauf hingewiesen, daß für die rechnerische Behandlung der Hochpolymeren entsprechend dem Spaltungsgrad S der dazu komplementäre Begriff des Bindungsgrades B definiert werden kann. Dieser Bindungsgrad bezeichnet die Anzahl der Bindungen, die bei einer linearpolymeren Substanz anteilmäßig auf einen Einzelbaustein entfallen. Es ist ersichtlich, daß beide Maßstäbe in folgender Weise miteinander verknüpft sind:

Spaltungsgrad		Bindungsgrad
1,0	entspricht	0
0,5	,,	0,5
0	,,	1,0

d. h. Spaltungsgrad und Bindungsgrad ergänzen sich gegenseitig zu Eins:

$$S + B = 1.$$

II. Die Depolymerisationskinetik des Fadenmoleküls.

Die Depolymerisation am Fadenmolekül stellt begrifflich einen Zuwachs des Spaltungsgrades vor. Sinkt der Polymerisationsgrad von P_0 auf P, so steigt der Spaltungsgrad von

$$S_0 = \frac{1}{P_0} \text{ auf } S = \frac{1}{P};$$

die dann vorliegende Spaltungsgradzunahme wird also wiedergegeben durch

$$S - S_0 = \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}.$$

[3]) Bei Staudinger und Mitarbeitern [Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1574 (1937), Melliand Textilber. **18**, 681 (1937)] findet sich ein dem Spaltungsgrad formal verwandter Begriff, die „Lückenzahl". Die betreffenden Autoren verwenden aber diesen Begriff lediglich in ganz spezieller Bedeutung, nämlich als proportionale Maßzahl für die zwischen den Einzelketten vorhandenen Lücken eines Fasergebildes. Demgemäß unterlassen sie auch die hier folgende Klärung der stöchiometrischen Beziehung von $\frac{1}{P}$ zum Grundmolekül.

Sie ist das, was besonders Sakurada und Mitarbeiter bisher als Spaltungsgrad bezeichneten. Offenbar stellt diese Größe ein charakteristisches Maß für eine erfolgte Teilchengrößenverkleinerung dar, wenn es sich darum handelt, Polymerisationsgradabnahmen miteinander zu vergleichen, bei denen es auf die Zahl der gebildeten Bruchstellen ankommt.

Will man z. B. die Polymerisationsgradabnahme bei einer Baumwolle von 2000 auf 1000 vergleichen mit der Polymerisationsgradabnahme, welche eine Zellwolle vom Ausgangspolymerisationsgrad 250 durch dieselbe Anzahl von Bruchstellen erleidet, so stand bisher folgender Gedankengang zur Verfügung:

Das Baumwollmolekül vom Ausgangswert 2000 bedarf einer Bruchstelle, um auf Polymerisationsgrad 1000 zu kommen. Ruft man in derselben Gewichtsmenge Zellwolle vom Ausgangswert 250, also in 8 Molekülen, ebenfalls eine Bruchstelle hervor, so entstehen daraus 9 Moleküle, also ein Durchschnittspolymerisationsgrad von

$$\frac{8 \cdot 250}{9} = 222{,}2.$$

Der Polymerisationsgradabnahme von 2000 auf 1000 entspricht also eine Polymerisationsgradabnahme von 250 auf 222,2. Für nicht aufeinander abgestimmte Ausgangszahlen gestaltet sich die Berechnung mit Hilfe des Spaltungsgrad-Begriffes formal einfacher:

Der Polymerisationsgradabfall von 2000 auf 1000 bedeutet eine Steigerung des Spaltungsgrades um

$$\frac{1}{1000} - \frac{1}{2000} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Soll bei einer Zellwolle vom Polymerisationsgrad 250 dieselbe Spaltungsgradzunahme hervorgerufen werden, so muß gelten:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{250} = 0{,}5 \cdot 10^{-3},$$

wenn p der gesuchte Polymerisationsgrad ist, d. h.

$$\frac{1}{p} = 0{,}0045 \quad \text{bzw.} \quad p = 222{,}2.$$

Auf diese Weise lassen sich ganz beliebige Polymerisationsgradabstände vergleichen, wenn, was nochmals hervorgehoben werden soll, bei der Betrachtung die Zahl der Bruchstellen maßgebend ist.

Diese Bedingung ist bei Aufstellung einer Depolymerisationskinetik erfüllt, und es läßt sich leicht zeigen, daß bei Benutzung des Spaltungsgradbegriffes die Kinetik der Zertrümmerung von Fadenmolekülen zu formal ganz denselben Fassungen führt, wie sie in den Fällen chemischer Reaktionskinetik aus den Lehrbüchern bekannt sind. Hierfür folgende Beispiele, wobei zwecks Vereinfachung der Betrachtung von einer Einbeziehung der Polymerisatkonzentration abgesehen wurde.

1. Depolymerisationsreaktion nullter Ordnung.

Stellen wir uns ein Fadenmolekül aus gleichen Bausteinen vor, das der Depolymerisation unterworfen wird, indem an einzelnen zufälligen Stellen der Kette ein chemisches Agens angreift. Unter der Voraussetzung, daß alle Bindungen gleichwertig und von gleicher Zugänglichkeit sind, und die Anzahl der dem Angriff ausgesetzten Bindungen sich praktisch kaum verändert, was bei kürzerer Reaktionszeit der Fall ist, wird man erwarten, daß eine konstante Spaltungsgeschwindigkeit auftritt:

$$\frac{dS}{dt} = k$$

oder

$$S - S_0 = k \cdot t,$$

d. h. die Spaltungszunahme verläuft proportional mit der Zeit. S_0 ist hier der Ausgangswert des Spaltungsgrades und die Konstante k der Depolymerisationskoeffizient. Die Form des Verlaufes entspricht einer Reaktion nullter Ordnung. In Lösung sollte die Depolymerisation der Fadenmoleküle tatsächlich in dieser Form verlaufen. Denn im frei schwimmenden Fadenmolekül sind alle Bindungen gleich zugänglich und die Zahl der intakt bleibenden Bindungen ändert sich auch bei beträchtlicher Teilchengrößenverkleinerung nur wenig. Beim Abbau vom Polymerisationsgrad 2000 bis zum Polymerisationsgrad 100 werden z. B. nur 10 Bindungen, also rund 1 Proz. gesprengt.

2. Depolymerisationsreaktion erster Ordnung.

Bei einer längeren Dauer des Depolymerisationsvorganges, welche die Zahl der intakten Bindungen erheblich reduziert, muß die Depolymerisationsgeschwindigkeit proportional der jeweils vorhandenen Bindungen erwartet werden, wofür der erwähnte Bindungsgrad

$$B = (1 - S)$$

einzusetzen ist, also

$$\frac{dS}{dt} = k \cdot (1 - S),$$

woraus durch Integration entsteht

$$\ln \frac{1 - S_0}{1 - S} = k \cdot t.$$

Zviagincer, O. E., und I. A. Paulsen, **Zur Theorie der Bildung aderförmiger Golderze.** (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. **26**, 647, 1940.)

Au, das bei der hohen Temperatur der aufsteigenden Lösungen mehrere hundert mal löslicher ist als bei gewöhnlicher Temperatur, fällt bei deren Abkühlung aus. Die sehr oft beobachtete Anreicherung in Pyriten tritt ein, weil diese das intermediär gebildete Au-Sol rascher koagulieren. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Turba, F., und M. Richter-Prag, **Über das Adsorptionsverhalten von Eiweißspaltprodukten. II.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 340, 1942.)

A. Lottermoser (Kolloid-Z. **83**, 262, 1938) hatte Al_2O_3 als Adsorptionsmittel für Amine und Aminosäuren benutzt. Zur chromatographischen Trennung der Aminomono- und der Dikarbonsäuren ist unvorbehandeltes Al_2O_3 zu wenig aktiv. Selbst die ziemlich saure Glutamin- und Asparaginsäure würde glatt durch die Säule laufen. Die Aktivierung mit Essigsäure-Azetat-Puffer von p_H 3,3, also in der Nähe des isoelektrischen Punktes, ermöglicht die spezifische und quantitative Abtrennung von den Monokarbonsäuren, die schon beim Waschen mit Wasser oder jenem Azetat-Puffer ins Filtrat gehen. R. E. Lg.

Koelsch, F.-München, **Eisenstaublungen bei Elektroschweißern.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 519, 1941.)

Die feinsten Eisenoxydteilchen in der Lunge führen zu keiner generalisierten Fibrose des Lungengewebes. R. E. Lg.

Bauch, R.-Rostock, **Experimentelle Mutationsauslösung bei der Hefe durch chemische Stoffe.** (Wschr. Brauerei **1942**, Nr. 1 u. 2.)

Colchicin, das bei höheren Pflanzen in den Zellteilungsmechanismus eingreift, indem es die Spindelbildung verhindert, kann damit den Habitus der Pflanze verändern. [Es ist kolloidchemisch beachtenswert, daß schließlich die Vermehrung der submikroskopischen Gene in einer Zelle zu Riesenwuchs der Pflanze führen kann.] Bei Hefe kann es besonders durch Kampfer dazu kommen. Für die Brauereitechnik ist es wichtig, daß dadurch nicht allein die Ausbeute, sondern auch der Geschmack verbessert werden kann. R. E. Lg.

v. Guttenberg, H.-Rostock, **Über die Bildung und Aktivierung des Wuchsstoffes in den höheren Pflanzen.** (Naturwiss. **30**, 109, 1942.)

Der natürliche fertige Wuchsstoff wandert in der Pflanze nur von oben nach unten. Scheinbare Ausnahmen hiervon werden durch zeitweise Umwandlung in eine inaktivierte Form erklärt, die apolar wandern kann. — Heteroauxin ist kein Wuchsstoff, sondern ein Aktivator für solchen. R. E. Lg.

Neugebauer, Th.-Budapest, **Über die autokatalytische Entstehung der Viren und verwandte Probleme.** (Naturwiss. **30**, Nr. 11, 1942.)

Gegenüber P. Jordan wird betont, daß die Proteine sich im Protoplasma im entknäuelten Zustand befinden und daß dieses die Vermehrung der Viren ermögliche.

Jordan antwortet darauf, daß bisher nur irreversible Umwandlungen von Sphäroproteinen in Kettenproteine bekannt seien. Die Hypothese sei deshalb eine nur ad hoc gemachte. — Darauf antwortet Neugebauer, daß schon in mehreren Fällen das Rückgängigmachen der Denaturierung eines Proteins geglückt sei. R. E. Lg.

Petschacher, L.-Salzburg, **Physiologische und pathophysiologische Grundlagen und Ursachen des Alterns.** (Wien. klin. Wschr. **54**, 955, 1941.)

Altern ist ein Vorgang, der in frühester Jugend beginnt. Anscheinend hat die Z. Altersforschg zu der guten Zusammenfassung Anlaß gegeben. Die Vorherrschaft des einen oder anderen Organs oder Systems wird abgelehnt, da sich zu viel Ausnahmen finden. Die kolloidchemischen Modellversuche können nur einige Begleiterscheinungen erklären. R. E. Lg.

Puntoni, V.-Rom, **In Kristalle eingeschlossene Bakteriophagen und Beziehung zur Theorie der kristallisierten Virusproteine.** (Boll. Ist. sieroterap. Milanese **20**, 403, 1941.)

Auskristallisierendes Na-Hyposulfit kann aus einer Suspension Phagen einschließen, ohne ihre Aktivität aufzuheben. Danach könnte es möglich sein, daß kristallisierte Nukleoproteide aktive Vira einschließen. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., und H. Lampert-Frankfurt a. M., **Kunstblut.** (Münch. med. Wschr. **89**, 369, 1942.)

Die nach starkem Blutverlust infundierte physiologische Kochsalzlösung ließ die Flüssigkeit zu rasch durch die Niere verschwinden. Um die Gefäßfüllung länger zu erhalten, wurde Kolloid-Z. **5**, 219 (1912), der Zusatz eines hydrophilen Kolloids gefordert. In diesem Sinne machte Bayliss 1917 den bekannten Zusatz von Gummi arabikum. Lampert verlangte noch eine weitere Verbesserung: Zusatz eines O_2-Überträgers als Ersatz des Hämoglobins. In der Hoffnung, dieses Ziel vielleicht zu erreichen, wurde Hämin in NaOH gelöst, mit Gelatine gemischt und dann die äquivalente Menge HCl zugesetzt. Das dabei in kolloide Lösung übergehende Hämin hängt an der Gelatine. Es ist unwahrscheinlich, daß eine Sauerstoffübertragung wirklich erfolgt. Tierversuche von Kühnau sprachen dafür, daß die Eisenkomponente wenigstens zu einer rascheren Neubildung von Hämoglobin beiträgt. Auch die Beobachtungen von Lampert am Menschen sprechen hierfür. Nebenbei äußert sich die bekannte blutstillende Wirkung der Gelatine. Eigenreferat.

Lettré, H.-Berlin, **Hemmungsstoffe des Wachstums.** (Chemie **55**, 80, 1942.)

Die Erklärung der wachstumshemmenden Wirkung der Sulfanilsäure und der Sulfonamide als Antagonismus auf den Wuchsstoff p-Aminobenzoesäure konnte erst gefunden werden, als man begann, Bakterien auf rein synthetischem, damit völlig bekanntem Nährboden zu kultivieren. Das fehlt noch bei den Zellkulturen in vitro. Als komplizierend kommt bei letzteren (nach Druckrey) noch hinzu, daß man zwischen Giften zu unterscheiden hat, welche die Kernteilung beeinflussen (Kolchizin) und Giften für das Protoplasma (Veratrin). Da Adrenalin durch Oxydation ein Kerngift wird, ist es möglich, daß auch andere körpereigene Stoffe durch geringe Umwandlungen ihren Angriffsort ändern. Lettré erwartet hieraus ein neues Aufblühen der Geschwulsttherapie. R. E. Lg.

Smith, E. L., **Die Chlorophyll-Protein-Verbindung des grünen Blattes.** (J. gen. Physiol. **24**, 565, 1941.)

1870 fand Hagenbach, daß die Absorption des Chlorophylls im Blatt 10 bis 20 mμ mehr nach dem Rot verschoben ist als im Extrakt. Zur Deutung dieser Verschiedenheit wurde angenommen: Verteilung des Pigments in Lipoiden (Tschirch 1883), kolloide Verteilung (Herlitzka 1912), Adsorption in einmolekularer Lage auf Protein (Willstätter 1913, Noack 1927). Dann häuften sich die Annahmen, daß Verbindungen mit Proteinen vorliegen. Smith versucht, ein stöchiometrisches Verhältnis zu beweisen. Es kämen 3 Moleküle von Chlorophyll a und 1 Molekül Chlorophyll b auf eine Svedberg'sche Proteineinheit von 17500. R. E. Lg.

Smith, E. L., **Die Wirkung von Natriumdodezyl-Sulfat auf die Chlorophyll-Protein-Verbindung des Spinatblattes.** (J. gen. Physiol. **24**, 583, 1941.)

Sreenivasaya (1938) zeigte, daß Natriumdodezyl-Sulfat das T.M.-Virus-Molekül dispergiert und zuweilen die Nukleinsäure von ihm abspaltet. Nach Anson (1939) denaturiert es Hämoglobin und Eialbumin. Nach Keilin (1940) scheint es die Bindung der Hämin-Gruppe im Zytochrom zu verändern.

Es entfernt vollständig das Mg aus dem Chlorophyll des grünen Blatts, wandelt es also in Phaeophytin um. Eine Trennung des letzteren vom Protein (durch Ultrafiltration, Dialyse oder fraktionierte Fällung) gelingt jedoch nicht. Das Mg scheint also nicht zur Bindung des Chlorophylls an das Protein beizutragen. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Fischer, H., und J. Goesch-Berlin-Siemensstadt, **Zusammenhänge zwischen Metallüberspannung und Wirksamkeit organischer Zusätze bei der elektrolytischen Metallabscheidung.** (Z. Elektrochem. **47**, 879, 1941.)

In der Galvanotechnik ist bekannt, daß Zusätze von kornverfeinernden organischen Zusätzen eine beträchtliche Polarisation hervorrufen können. Im Anschluß an die Vorstellung von M. Volmer (1928) erscheint die Annahme berechtigt, daß die organischen Moleküle bevorzugt an den aktiven Zentren der Kathodenoberfläche (vor allem an submikroskopischen Ecken und Kanten) adsorbiert werden. Die Blockierung dieser Wachstumsstellen wird die Metallkationen veranlassen, bevorzugt an die nichtblockierten Stellen zu gehen. Dabei wird es zur spontanen Bildung zahlreicher neuer Kristallkeime kommen. Die Blockierung der aktiven Stellen gibt anscheinend Anlaß zum Auftreten der Polarisation.

Zusätze von aliphatischen Aminen rufen eine sprunghafte Erhöhung des Potentials der Abscheidung von Cu aus saurer $CuSO_4$-Lösung hervor. Erst bei Überschreitung einer gewissen Höhe der Überspannung wird das Gefüge feinkörniger. R. E. Lg.

Griffin, C. W., **Sorption von Wasserstoff durch Metalle bei verschiedenen Temperaturen.** (J. Amer. chem. Soc. **63**, 2957, 1941.)

Die Aufnahme von H_2 durch Pt und Co wird bei sehr fein verteiltem Metall als fast reine Adsorption, bei kompaktem Metall dagegen als eine Lösung des H_2 bezeichnet. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Dawihl, W., und W. Rix, **Über die Ursachen der Festigkeitsänderung von Quarzglas bei Temperaturerhöhung.** (Glastechn. Ber. **18**, 265, 1940.)

Mit der Erhöhung der Temperatur bis auf 800° C steigt die Festigkeit des Quarzglases, um beim Abkühlen wieder abzunehmen. Das von Smekal angenommene Ausheilen von Kerbstellen bei höherer Temperatur kommt nach den Versuchen mit fast kerbenfreien Gläsern nicht in Betracht. Wahrscheinlich ändert sich der Atomaufbau des Quarzglases durch Umwandlung von α-Quarz in β-Quarz und Christobalit. R. E. Lg.

Freytag, H.-Frankfurt a. M., **Beitrag zur Eisblumierung.** (Glastechn. Ber. **20**, 71, 1942.)

Im Anschluß an Mc Bain kann man vielleicht annehmen, daß die Leimschicht, welche beim Trocknen dünne Fetzen aus der Glasoberfläche heraus vereist, teilweise chemisch ans Glas gebunden war, z. B. als „Leimsilikat". — Die vorherige Anrauhung des Glases, welche eine Verzahnung herbeiführen könnte, scheint doch nicht das Haften derart zu verbessern, wie es erwartet worden war. — 60% des Leims können durch den Klebstoff Collidin ersetzt werden. R. E. Lg.

Kreidl, N. J., und W. A. Weyl, **Opalglas.** (Glass Ind. **21**, 57, 1940.)

Von den Kristalltrübungen kommt praktisch nur die durch NaF und CaF_2 in Betracht. Weshalb Tonerde notwendig ist, ist unklar, seitdem die Röntgenanalyse nachwies, daß im fertigen Glas kein Aluminiumfluorid vorliegt. Es wird eine vorübergehende Bildung angenommen, die vor F-Verlust schützen soll. Andere Elemente wirken entweder dadurch, daß sie das Brechungsvermögen des Glases oder das Kristallisationsvermögen der Fluoride verändern. — Trübung durch Zinnoxyd oder Gasbläschen wird fast nur bei Emails angewandt. R. E. Lg.

Büssem-Neuhaus-Schierschwitz, **Strukturfragen anorganischer, insbesondere keramischer Werkstoffe.** (Angew. Chem. **54**, 247, 1941.)

Die Verformung von trockenen und halbfeuchten Systemen kann in der Hauptsache kinematisch verstanden werden. Kaolin, Bentonit, Speckstein und Serizit verdanken ihre Hochplastizität ihrer Plättchenform. Die Plastizität steigt mit der Vergrößerung des Verhältnisses vom Durchmesser zu Dicke bis zu einer Sättigung, die sich einstellt, wenn alle Teilchen die Fließrichtung angenommen haben. Der Widerstand gegen weitere Verformung wird dann außerordentlich groß.

Mit zunehmendem Wassergehalt machen sich die Anziehungs- und Abstoßungskräfte mehr bemerkbar. Sie werden beherrscht von den an den Oberflächen der Teilchen adsorbierten austauschbaren Ionen. Dieser dynamische Anteil der Plastizität kann deshalb sehr stark durch Elektrolytzusatz beeinflußt werden.

Für den Glaszustand wird die Theorie von Hägg übernommen, nach der schon in den SiO_2-Schmelzen größere Komplexe von SiO_2 vorhanden sind. Bei der Zement-Abbindung hat nach Brandenberger das Ca-Ion eine besondere Bedeutung. R. E. Lg.

Madelung, E., **Zur Theorie des Ritzens.** — Smekal, A., **Ritzvorgang und molekulare Festigkeit.** (Naturwiss. **30**, 223, 224, 1942.)

Madelung leitet in kurzer mathematischer Darstellung für den Vorgang des Ritzens einer Glasober-

fläche mittels Nadel die Gleichungen für die entstehende Reibungswärme und Temperaturverteilung ab. Letztere ist für ein mit der bewegten Nadel fest verbundenes Bezugssystem besonders einfach, da zeitunabhängig. Numerische Auswertung ergibt für 400 g Nadeldruck und 20 cm/sec Ritzgeschwindigkeit ein $^2/_{100}$ mm breites Temperaturgebiet mit Temperaturen von 600°. Die Möglichkeit von Schmelzerscheinungen erscheint damit gegeben. Smekal ergänzt diese Abschätzung durch eingehende Elementaranalyse des Ritzvorganges auf Grund praktisch durchgeführter Ritzversuche mit genau gemessenen Versuchsdaten. Danach sind je nach dem Nadeldruck zwei verschiedene Stufen des Ritzens zu unterscheiden: bei kleineren Drucken dringen lediglich die Rauigkeiten der Nadelkuppe ein und erzeugen riß- und splitterfreie Auskehlungen. Bei größeren Drucken kommt es zur Ausbildung einer Aussplitterungs-Zerstörungsfurche, von der aus ein senkrechter und zwei waagerechte Risse in die Umgebung ausgehen. Eine Abschätzung der bewegten Stoffvolumina und der entfalteten Energiebeträge unter Berücksichtigung der molekularen Festigkeit des Glases stützt die Annahme, daß die Auskehlungen durch örtliche Schmelzerweichung entstehen. Für das Auftreten beträchtlicher Erwärmungen sprechen auch von Klemm mikrophotographisch festgehaltene Veränderungen der Nadelspitze nach dem Ritzen. — Die Stoffverschiebungen an der Oberfläche beim Polieren kristalliner und glasiger Oberflächen dürften in ähnlicher Weise durch Schmelzerweichung zustandekommen. H. Schfr.

Watts, A. S., **Über den Erweichungspunkt von Glasuren.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **74**, 48, 1941.)

Einen zwar nicht zahlenmäßigen Anhaltspunkt erhält man für das fortschreitende Garbrennen einer Glasur, indem man dieselbe auf rauhgebrannte Scherben aus Semivitrous China aufträgt und dann den Fluß beim Schrägstellen beobachtet. R. E. Lg.

Andrews, A. J., und W. Gates, **Die Löslichkeit von Zirkoniumoxyd als Trübungsmittel in Emailgläsern.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **74**, 402, 1941.)

Vergröberung des Korns bringt Verminderung des Mattierungsvermögens. Ein Gehalt des Emails an Tonerde oder Zinkoxyd erhöht aber das Kristallisationsvermögen. Vom Zirkonoxyd geht bei Temperaturerhöhung mehr in Lösung. Damit sinkt das Mattierungsvermögen auch deshalb, weil der Brechungsunterschied gegenüber dem reinen Zirkonoxyd zurückgeht. R. E. Lg.

d) Photographie.

James, T. H., **Reduktion von Silberionen durch Hydrochinon und p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung.** (J. physic. Chem. **45**, 223, 1941.)

Die $AgNO_3$-Lösung enthielt als Schutzkolloid Gelatine oder das weniger kompliziert eingreifende Gummiarabikum, ferner Keime von kolloidem Ag oder Au. Der zugesetzte Entwickler hatte einen Boratpuffer als Alkali, ferner einen Zusatz von Sulfit. Bei etwas höherem Gehalt des letzteren blieb die Chinonkatalyse beim Hydrochinon aus. Um Oxydationsprodukte überhaupt niedrig zu halten, wurde unter N-Atmosphäre gearbeitet. Von einer Mitwirkung des Ag-Sulfit-Komplexes war nichts zu merken. Bei Hydrochinon ist eine Adsorption von Ag-Ionen auf den Ag-Keimen in Rechnung zu setzen. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Refle, K.-München, **Lignin als Rohstoff.** (Chem.-Ztg. **65**, 264, 276, 1941.)

„Lignin ist ein Sammelbegriff verschiedener zellulosefreier Holzstoffe." In der Vegetation kommt das genuine Lignin vor, daneben stehen die bei der technischen Aufarbeitung von Pflanzenstoffen entstehenden technischen Ligninderivate. Man findet solche in den Ablaugen der Zelluloseindustrie, z. B. der Sulfitablauge, und als Nebenprodukte der Holzverzuckerung nach Bergius-Rheinau und nach Scholler-Tornesch. Beispielsweise lassen sich aus solchen Produkten gewinnen: Harzseifen, humusartige Dünge- und Streumittel, Phenole, Kunststoffe und plastische Massen verschiedener Art; durch Alkaliaufschluß: Ligninkolloide für Schmiermittel und Salbengrundlagen, Gerbstoffe, Vanillin. Durch Anrühren mit geeigneten Bindemitteln gelangt man zu brauchbaren Baustoffen, auch solchen, die sich mit Holzfurnieren u. dgl. vereinigen lassen, so z. B. Kalziumsilikatlignin. Pr.

Schwarz, G., und B. Hagemann-Kiel, **Über die Untersuchung von Pergamentpapier.** (Vorratspflege, Lebensmittelforschg. **4**, 287, 1941.)

Das Milch-Forschungsinstitut in Kiel prüft auf Fettdichtigkeit nach dem Verfahren von W. Herzberg: Aufstrich von Schweineschmalz, Auflegen mit der bestrichenen Seite auf eine Glasplatte, Bedecken der Oberseite mit Schreibpapier und darüber eine beschwerte Glasplatte. Wo im Pergamentpapier Poren sind, entstehen nach einiger Zeit im aufliegenden Schreibpapier Fettflecke. Nicht nur deren Zahl, sondern auch Größe ist maßgebend. R. E. Lg.

Correns, E., **Über die Herstellung von Zellstoffen mit hohem Reinheitsgrad an Zellulose.** (Cellulosechemie **19**, 105, 1941.)

Alkalische Nachbehandlung kann zwar den Gehalt an α-Zellulose steigern, jedoch wird besonders bei Laubhölzern keine Freiheit von Pentosanen erzielt. Schwerlösliche Pentosane werden auch bei den üblichen Bestimmungen der α-Zellulose nicht ganz beseitigt, so daß man in Wirklichkeit mit einem Gemisch zu tun hat. Läßt man der alkalischen Behandlung eine Hydrolyse mit $^1/_{10}$n. HCl vorhergehen, so erzielt man bei Sulfat-, nicht aber bei Sulfitzellstoffen größere Reinheit. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Henk, H. J., **Über die Konservierung technischer Gelatine.** (Fette u. Seifen **48**, 710, 1941.)

Gegen Schimmelpilze gibt es weniger Mittel als gegen Bakterien. Von p-Chlor-m-Kresol und Preventol x fest genügen schon 0,1 bis 0,2 Proz., um Schimmelpilze zu verhindern. Beide beschleunigen etwas die Trocknungsgeschwindigkeit. Phenol, von dem 1 bis 2 Proz. nötig sind, das aber wegen seines Geruches meist vermieden wird, beschleunigt das Trocknen mehr. Dichlorhydrin und Nipagin T verzögern es. — TiO_2 und Nigrosin befördern die Schimmelpilzbildung. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Kuhn, R., und H.-J. Bielig-Heidelberg, **Über Invertseifen. I.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1080, 1940.)

Nach G. Domagk (1935) wirken quartäre Ammoniumsalze, die stark hydrophobe Substitutienten tragen, bakterizid. Mit Lauryl-dimethyl-benzyl-ammoniumbromid als Invertseife wurden folgende Feststellungen gemacht: Viele Symplexe werden gespalten. Bei den echten Chromoproteiden bleibt meist eine Spaltung in Träger und prosthetische Gruppe aus. Während Gelatine und Eialbumin gefällt werden, geben Insulin und Globin keinen Niederschlag. Die Lage der isoelektrischen Punkte der Proteine ist hier entscheidend. Bei einigen Genen gelingt es, durch Invertseifen ähnlich wie durch Röntgenstrahlung Mutationen herbeizuführen. Bei anderen Genen mißlang das [In II, III, IV, V werden entsprechende Versuche mit anderen Invertseifen durchgeführt.] R. E. Lg.

Edin, H., **Voraussetzungen für die Verwendung von Zellstoff als Futtermittel.** (Papierfabrikant Lit. **38**, 115, 1940.)

Der Zellstoff kann als Zusatz zur Nahrung weitgehend verwertet werden von Wiederkäuern und Pferden, weil in deren Verdauungskanal die zelluloseabbauenden Mikroorganismen gedeihen. Holzstoff wird nicht verdaut, weil das Lignin die Zellulose vor dem Abbau durch die Fermente schützt. R. E. Lg.

Kollath, W., und E. Thierfelder, **Wachstum und Zellersatz in der Vitaminforschung. XV.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **198**, 195, 1941.)

Die Wuchsstoffwirkung wird beim Backen des Brotes stark herabgesetzt. Vier Fünftel der Menschheit sind Breiesser. Es wird schwer halten, das übrige Fünftel, das sich an Brot gewöhnt hat, wieder an den vitaminreicheren Brei zu gewöhnen. R. E. Lg.

Bosian, G.-Geisenheim, **Ölemulsionen und Wuchsstoffe in ihrer praktischen Bedeutung für Pfropfrebenbau und Stecklingsvermehrung.** (Wein u. Rebe **20**, Nr. 9 u. 10, 1938.)

Bei der Herstellung von Pfropfreben rechnet man mit einem Ausfall von 50 bis 60 Proz. Um diesen zu vermindern, muß man versuchen, die Kallusbildung zu befördern. Bespritzung mit wuchsstoffhaltiger Emulsion führt dazu. Zur Herstellung der Emulsion kocht man 17 g Seife in 2,8 g NaOH in 170 ccm Wasser und fügt unter Rühren 454 ccm Öl (Lebertran, Robbenöl usw.) zu. Gewöhnlich wird die Masse mit der gleichen Menge Wasser verdünnt. Bei einzelnen Emulsionen (z. B. mit Paraffin) hat man die günstige Nebenwirkung, daß das Austreiben verzögert wird. Das vermindert die Frostgefahr. R. E. Lg.

n) Wasser.

Ufer, W.-Leverkusen, **Die Entkieselung von Wasser mit Verbindungen der Erdalkalien.** (Angew. Chem. **54**, 496, 1941.)

Die Entkieselung ist wichtig für Kesselspeisewässer für Hochdruckdampfturbinen. Besonders günstig ist zur Erreichung dieses Zweckes $Ca(HO)_2$. Ist festes Hydroxyd zugegen, so ist die Entkieselung weitgehend unabhängig von der Zeit und von der Temperatur. „Geht man aber mit dem Kalkzusatz nicht allzu hoch über die Löslichkeitsmenge hinaus (1,3 g/Liter) und steigert dann allmählich die Temperatur, so wird die Entkieselung verbessert, weil die Löslichkeit von Kalk mit steigender Temperatur sinkt und dadurch fester Kalk ausgeschieden wird, der dann SiO_2 adsorbiert". Die Wirkung ist übrigens abhängig von der Art des benützten Kalks; Kalk aus Spat wirkt besonders günstig, weil der Gehalt an Teilchen großer Oberfläche hier am größten ist (63 Proz. der Teilchen zwischen 5 und 30 μ Durchmesser). Neutralsalze wirken auf diese Vorgänge nicht ein. Nur nach voraufgegangener Filtration oder Klärung darf man den Kalküberschuß durch CO_2 ausflocken. Auf möglichst geringen Säuregrad ist zu achten, weil CO_2 eine stärkere Säure ist als SiO_2, ein CO_2-Überschuß bringt also ausgefällte SiO wieder in Lösung. Hört man mit der CO_2-Begasung zeitig auf, so drückt man den SiO_2-Gehalt noch etwas weiter herab. Bis auf etwa 0,2 mg SiO_2/Liter kann man günstigenfalls entkieseln. Dieser Reinheitsgrad würde praktisch genügen, aber die Schwierigkeit dürfte in der geringen Absitzgeschwindigkeit der Fällung liegen. Andere Salze der Erdalkalien kommen nicht in Frage.

Die Reaktionen verlaufen in 3 Stufen: 1. In der flüssigen Phase Bildung von schwerlöslichen Ca-Silikaten; 2. Adsorption an festem Hydroxyd; 3. Niederschlagen von feinem oder kolloid gelöstem Silikat. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Krausse, E., **Moderne Spezial-Zentrifugen in der chemischen Industrie.** (Chem.-Ztg. **65**, 341, 1941.)

Anschließend an die Hundertjahrfeier der erstmaligen Benützung der Zentrifuge, werden die modernsten Bauarten für chemisch-industrielle Zwecke an Hand von Abbildungen der Firma C. G. Haubold A. G. erläutert. Pr.

Rüb, F., **Trocknungsprobleme in der feinkeramischen Industrie.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **75**, 942, 1942.)

Den Tonformlingen muß vor dem Brennen das Ansatzwasser entzogen werden, das je nach der Bildsamkeit zwischen 6 und 30 Proz. schwankt. Bei Austritt des Wassers aus den Poren treten die festen Tonteilchen dichter zusammen. Besondere Sorgfalt ist notwendig, damit dieser Schwund keine Risse veranlaßt. Die Abgabe des Wassers von der Oberfläche darf nur so rasch erfolgen, wie Wasser aus dem Innern nachrücken kann. Das Anwärmen erfolgt in Luft von hoher Feuchtigkeit, bis die Wärme bis zum Kern vorgedrungen ist. Dann wird der Feuchtigkeitsgehalt der warmen Außenluft allmählich vermindert. Die Trocknungsgeschwindigkeit kann erhöht werden, wenn der Schwund aufgehört hat. — Es werden wärmetechnische Vorschläge gemacht. R. E. Lg.

Hermann, H.-Tübingen, **Das Eindringen einer Walze in eine ebene Unterlage.** (Physik. Z. **42**, 337, 1941.)

Durch Eindrücken von Walzen verschiedenen Durchmessers werden Paraffinklötze gespalten, die Rißbildung beobachtet, und die erforderliche Kraft pro Walzenquerschnitt bestimmt. Der Betrag steigt von dem Betrag der rückwirkenden Festigkeit her bei abnehmendem Walzendurchmesser langsam an. Zugleich wird eine mathematische Herleitung der Versuchsdaten angestellt. K. Hoffm.

Born, H. J., und K. G. Zimmer-Berlin-Buch, **Untersuchungen an Schwebstoff-Filtern.** (Gasmaske **1940**, Nr. 2.)

Dem als Schwebestoff benützten Trikresylphos-

phat-Nebel wird eine kleine Menge radioaktiver Phosphor zugesetzt. Man läßt ihn eine bestimmte Zeit durch das zu prüfende Filter steigen und mißt nun dessen Radioaktivität. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

v. Plotho, O.-Göttingen, **Die chromatische Substanz bei Aktinomyzeen.** (Arch. Mikrobiol. **11**, 285, 1940.)

Ob man aus der Feulgen-Reaktion auf Thymonukleinsäure schließen dürfe, ist oft bezweifelt worden. Es wird hier manches zur Stütze der Annahme angeführt, daß diese Nukleinsäure in den Aktinomyzeeten vorhanden sei. — „Ist aber die nuklealpositive Substanz nicht in Chromosomen oder ihren im Ruhekern auftretenden Vorstufen lokalisiert, sondern findet sie sich in feinster, unter der Grenze der Sichtbarkeit bleibender Verteilung im Zytoplasma, so daß dieses als Ganzes positiv reagiert, so kann wohl, wie das bei Bakterienuntersuchungen immer wieder hervorgehoben wird, nicht ohne weiteres auf Thymonukleinsäure geschlossen werden." R. E. Lg.

Mc Lean, R. S., und E. J. Ireland, **Schnellfärbeverfahren in der Pflanzenhistologie.** (J. Amer. pharmac. Assoc. **29**, 318, 1940.)

Übertragung der von der Bakteriologie bei der Sporenfärbung angewandten Hitzemethode: Auftropfen von alkoholischen Farbstoffen auf die aufgeklebten Schnitte, verbrennen des Alkohols, Entfernung des Farbstoffüberschusses durch Baden in 95 proz. Alkohol. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Anonym, **Holzimprägnierung mit Kunstharz.** (Brit. Plastics **13**, 147, 1941.)

In das noch grüne saftige Holz wird von einer Seite her unter Druck die Harzlösung eingepreßt, und nach Verdrängung des Saftes (der wiedergewonnen werden kann) sämtliche Zellen mit Harzlösung gefüllt. Das so vorbereitete Holz kann ohne weiteres gesägt und bearbeitet werden, ohne daß etwas von der Imprägnation bemerkt wird. Nach Härtung ist dieses Holz Harthölzern und vergütetem Sperrholz überlegen, da sich hier das Harz in der Faser befindet. In einer Tabelle werden die Werte des Teakholzes und des vergüteten für Dichte, Benetzungsmodul, Scherkraft, Komprimierbarkeit u. a. miteinander verglichen. Ueberreiter.

Macht, M. L., W. R. Rahm und H. W. Paine, **Spritzgußverfahren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **33**, 563, 1941.)

Zunächst wird die Entwicklung der Spritzgußmaschinen kurz besprochen und anschließend die Fertigungsgeschwindigkeit, Größe und Zahl der mit den neuesten Typen (sie werden im Bilde gezeigt) herstellbaren Kunstharzteile diskutiert. Zum Schluß wird ein Kostenvergleich zwischen Preß- und Spritzgußverfahren aufgestellt und die Verspritzbarkeit schnellvulkanisierender Kautschukmassen erörtert. Ueberreiter.

Stephens, W. H., **Die zulässige Höchstmenge der Alterungsbeschleuniger im Kautschuk.** (India Rubber J. **101**, 482, 1941.)

Es wird eine Übersicht über die neueren Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben und festgestellt, daß schon ein Kupfergehalt von 0,00005 Proz. ausreicht, dem Kautschuk eine gewisse Klebrigkeit zu verleihen, und aus diesem Grunde der synthetische, kein Kupfer oder entsprechend wirkendes Mangan enthaltende dem Naturkautschuk, der diese Metalle bis zu 0,0002 Proz. organisch gebunden enthalten kann, in der Alterungsbeständigkeit überlegen ist. Auf Grund dieser Arbeiten wird dagegen Einspruch erhoben, daß das Britische Luftfahrtministerium in seinen Lieferbedingungen bei Vulkanisationsbeschleunigern einen Kupfergehalt bis zu 0,05 Proz. zuläßt. Ueberreiter.

Birby, W. F., und H. J. Cramer, **Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Magnesiumkarbonatfüllstoffes auf die Transparenz der Kautschukvulkanisate.** (India Rubber J. **102**, 52, 1941.)

Zur Erzielung einer guten Transparenz soll der Magnesiumkarbonatfüllstoff möglichst den gleichen Brechungsindex wie der Kautschuk haben. Es werden 6 verschiedene Sorten untersucht und festgestellt, daß ein Karbonat der Formel $5\,MgO \cdot 4\,CO_2 \cdot x\,H_2O$ den Vulkanisaten den besten festgestellten Durchlässigkeitsgrad von 48 Proz. verleiht. Ein geringerer CO_2-Gehalt stört nicht, da das dann vorhandene $MgO \cdot x\,H_2O$, das ungefähr den gleichen Brechungsindex hat, sich bei der Vulkanisationstemperatur noch nicht zersetzt. Bei höherem als der Formel entsprechendem CO_2-Gehalt entsteht $MgCO_3$, das schon in geringen, röntgenanalytisch noch nicht feststellbarem Gehalt, den Durchlässigkeitsgrad bis auf rund 12 Proz. herabsetzt. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Von Prof. Dr. Lothar Wolf-Halle. Teil 2: Das Molekül. 8°. VIII, 270 Seiten mit 92 Abbildungen. (Leipzig 1942, Joh. Ambr. Barth.) Preis kart. RM 13.50.

Bei der Besprechung des 1. Teiles dieses Werkes [Kolloid-Z. **96**, 381 (1941)] waren die allgemeinen Absichten des Verfassers gewürdigt worden. Bedenken gegen den Versuch, die bisherigen Grundlagen des physikalischen Weltbilds durch neue, vielfach kaum in den ersten Umrissen anzudeutende, zu ersetzen, konnten nicht unterdrückt werden. Mit um so größerer Erwartung wurde den beiden folgenden Teilen entgegengesehen, die das Molekül im freien und gebundenen Zustand behandeln sollen und somit den Chemiker noch stärker interessieren, zugleich einer „gestalthaften Atomlehre" ein weitreichendes Wirkungsfeld eröffnen.

Der 2. Band umfaßt 2 „Stücke", welche auf etwa 150 Seiten das „freie" und auf etwa 100 Seiten das „reagierende Molekel" behandeln. (Für den noch ausstehenden 3. Teil, „das gebundene Molekül", ist die Behandlung der zwischenmolekularen Kräfte, der Flüssigkeiten und Grenzflächen angekündigt.) Bei der Einführung des Molekülbegriffs fällt auf, daß dieses nicht als kinetische Einheit, sondern als kleinste den stofflichen Charakter noch wahrende Gestalteinheit definiert wird, also das, was sonst als Elementarzelle bezeichnet wird, mit umfaßt. Sogar die „Bausteine" eines „Makromoleküls", z. B. die CH_2-Gruppe der Polymethylene, werden als die „eigentlichen Moleküle" bezeichnet (S. 316). Diese Vermengung sonst auseinander gehaltener Begriffe und Umdeutung altgewohnter Ausdrücke wirkt sich natürlich für den Leser nachteilig aus.

Im Abschnitt über das „reagierende Molekül" entspricht es der Einstellung des Verfassers, die „formale Thermodynamik" gänzlich auszuschalten. Daß hiernach von der chemischen Gleichgewichtslehre nahezu nichts übrig bleibt, ist selbstverständlich. Nach Mitteilung des Autors soll jedoch der noch ausstehende Band mehr von der Gleichgewichtslehre bringen. Auch im Stück I ist der energetische Abschnitt, der das Wesen der chemischen Bindung behandelt, sehr knapp gehalten gegenüber den Abschnitten, die Größe und Gestalt der Moleküle besprechen. Dies hängt mit der ablehnenden Haltung des Verfassers gegenüber der Theorie der unpolaren Bindung zusammen.

Obwohl also eine gewisse Einseitigkeit oder Eigenwilligkeit des Verfassers in allen Teilen seines Werkes zum Ausdruck kommt und verhindert, daß dieses zu einer Gesamtdarstellung des sonst üblicherweise als „Theoretische Chemie" bezeichneten Wissensgebietes wird, ist das Werk auch in seinem 2. Band anregend. Seine Verbreitung wird den anerkennenswerten Zielen, für die der Verfasser kämpft, förderlich sein.

H. Ulich (Karlsruhe).

Mineralogische Tabellen. Im Auftrage der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, herausgegeben von Dozent Dr. Hugo Strunz. 8°. XII, 287 Seiten, mit 73 Abbildungen. (Leipzig 1941, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis brosch. RM 19.80, geb. RM 21.—.

Die letzten Jahrzehnte mineralogischer Forschungsarbeit haben ein so umfangreiches Tatsachenmaterial über den Feinbau der Kristalle ergeben, daß es nunmehr möglich und notwendig erschien, diese durch die mühevolle Einzelarbeit vieler Mineralogen, Physiker und Chemiker gewonnenen Erkenntnisse für eine neue Systematik auf moderner feinbaulich-chemischer Grundlage auszuwerten. Dieser Arbeit unterzog sich H. Struntz-Berlin im Auftrage der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. Er legt das Ergebnis nunmehr unter dem Titel „Mineralogische Tabellen" vor.

Das Buch zerfällt in 3 Teile. Der erste Teil (56 Seiten) enthält zunächst eine kurze Einführung über die kristallgeometrischen und kristallchemischen Grundbegriffe und Grundgesetze, letztere soweit erforderlich in neuer, den Strukturerkenntnissen angepaßter Fassung, ferner eine ausführliche Zusammenstellung der wichtigeren (48) Strukturtypen, insoweit sie besonders für das Verständnis der in den Tabellen durchgeführten Systematik notwendig sind. Dieser wichtige Abschnitt des ersten Teils wird durch zahlreiche maßstäblich gezeichnete Figuren erläutert. Ihm angeschlossen sind tabellarische Übersichten der scheinbaren Atom- und Ionenradien (in graphischer Darstellung), der chemischen Elemente (Atomgewichte von 1941), des periodischen Systems der Elemente, der 32 Kristallklassen und der 230 Raumgruppen mit ihren Symmetrieverhältnissen, sowie eine Zusammenstellung der 14 Grundgitter der Kristalle.

In dem wichtigsten zweiten Teil (163 Seiten) sind ca. 2000 Mineralarten und Unterarten eingeordnet worden. Die altbewährte Einteilung der Mineralien auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung in eine Anzahl (9) Klassen bleibt mit folgenden Abänderungen erhalten: I Metalle, II Sulfide, Selenide usw. (die sogenannten Sulfosalze kommen als geschlossene Abteilung in Wegfall, sie werden mit den einfachen Sulfiden nach Strukturgruppen zusammengefaßt); III Halogenide, zweckmäßig den Sauerstoffverbindungen vorangestellt; IV Oxyde und Hydroxyde (zu ihnen werden die sogenannten Aluminate und Ferrite der Groth'schen Klasse VII gestellt, ferner auch die Arsenite und Antimonite); V Nitrate, Karbonate, Borate (durch die Übernahme der Borate in diese Klasse wird die Grothsche Klasse VII vollends hinfällig); VI Sulfate, Tellurate, Chromate, Molybdate, Wolframate (die Uranate werden zu IV Oxyde gestellt); VII Phosphate, Arsenate, Vanadate („Niobate", „Tantalate" sowie die „heteropolytitansauren und verwandten Salze" der Groth'schen Übersicht 1921 werden zu IV Oxyde gestellt); VIII Silikate; IX organische Verbindungen. Innerhalb der einzelnen Klassen werden die Mineralien unter weitgehender Berücksichtigung struktureller oder chemischer Beziehungen angeordnet. Besonders in der Klasse der Silikate ermöglicht der Fortschritt der Strukturerkenntnisse eine vollständig neue Einteilung nach rein strukturellen Gesichtspunkten (F. Machatschki, 1928). Die frühere Einteilung der silikatischen Mineralien (Groth, 1921) in Ortho-, Di-, Tri-, Tetra-, Polysilikate usw. läßt sich heute nicht mehr aufrecht erhalten. Weitere Einzelheiten über die Gesichtspunkte, nach denen die Mineralien in den einzelnen Klassen angeordnet werden, müssen an Ort und Stelle nachgelesen werden.

Die in dem zweiten Teil der Tabellen namentlich aufgeführten Mineralarten enthalten folgende Einzelangaben (soweit angebbar): Chemische Formel, Kristallklasse, Raumgruppe, Symmetrieelemente der Raumgruppe, Gitterkonstanten (ÅE), Achsenverhältnisse, aus den Gitterkonstanten bzw. aus den Winkelmessungen abgeleitet, Anzahl der chemischen Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In einem dritten Teil (64 Seiten) werden diejenigen Mineralnamen (etwa 3000) zusammengestellt, deren Selbständigkeit als Mineralart vom Verfasser angezweifelt wird. Dieser Teil enthält gleichzeitig das Register sowie eine Übersicht über mineralogische Museen und die Namen der an den angeführten Museen tätigen Mineralogen.

Die „Mineralogischen Tabellen" von H. Strunz werden ohne Zweifel sehr begrüßt werden. Ein Vergleich mit den Groth-Mieleitner'schen Mineralogischen Tabellen vom Jahre 1921 läßt den großen Fortschritt der Kristallstrukturforschung erkennen, der nunmehr der neuen Systematik dienstbar gemacht wurde. Nur eine Bemerkung sei gestattet: Bei der einseitigen Beschränkung der die einzelnen Mineralarten kennzeichnenden Merkmale fast nur auf die geometrischen Konstanten des Diskontinuums sollte der Titel „Mineralogische Tabellen" nicht verwendet werden. Was der Leser oder Käufer bei einem solchen Titel erwarten darf, zeigen uns die gleich- oder ähnlich betitelten Werke von Niggli (1927) oder der Wiener Mineralogischen Gesellschaft (1928). Das Tabellenwerk von Strunz stellt eine „tabellarische Übersicht der Mineralien, nach ihren kristallchemischen und feinbaulichen Beziehungen geordnet", dar und bedeutet auch in dieser Beschränkung eine überaus wertvolle und willkommene Bereicherung unseres mineralogischen Schrifttums, aber mineralogische Tabellen sind es nicht, solange man Mineralogie nicht nur als Geometrie des Diskontinuums auffaßt. Diese Bemerkung kann und soll natürlich in keiner Weise

die Bedeutung des Buches herabsetzen, das ja auch nach Druck und Ausstattung — im Kriegsjahr 1941! — dem Verlag (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig) alle Ehre macht. E. Rimann (Dresden).

Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke. Von Prof. Dr. M. Samec. Unter Mitarbeit von Dr. M. Blinc. (Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Wo. Ostwald, Band VIII.) 8°. XVI, 543 Seiten, mit 127 Abbildungen und 279 Tabellen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 25.—, geb. RM 27.—.

Das von Wo. Ostwald, dem verdienten Vorkämpfer der Kolloidchemie, herausgegebene „Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen" behandelt in den einzelnen, in sich völlig selbständigen Bänden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse des Gesamtgebietes der reinen und angewandten Kolloidchemie. Damit kein einseitiges Bild des jeweils bearbeiteten Themas entsteht, ist vom Herausgeber als Richtlinie aufgestellt worden, die Monographien nicht von einem speziellen theoretischen Standpunkt aus zu behandeln, sondern möglichst alle experimentellen und theoretischen Ergebnisse, soweit sie der Kritik standhalten, herauszustellen.

Diese Gesichtspunkte sind von den beiden Verf. des vorliegenden Bandes VIII des Handbuches in hervorragender Weise verwirklicht worden. Seit dem Erscheinen der „Kolloidchemie der Stärke" (Band II des Handbuches), des Vorläufers des jetzigen Bandes, welches das erste Werk überhaupt darstellt, das ausschließlich der Chemie der Stärke gewidmet ist, sind 14 Jahre verflossen. In dieser Zeit sind wichtige Fragen über Struktur, Konstitution und Kolloidnatur der Stärke geklärt und zu einem gewissen Abschluß gebracht worden. Samec und Blinc haben die Ergebnisse dieser Untersuchungen in ihrem neuen Buch unter Berücksichtigung der neuesten Literatur sorgfältig und vollständig verarbeitet, so daß der Leser ein abgerundetes, anschauliches und übersichtliches Bild über die Stärke erhält und bis in das Jahr 1940 über das Schrifttum orientiert wird. Ein großer Vorzug ist dabei, daß der wesentliche Teil der Literatur so dargestellt ist, daß man in vielen Fällen auf das Nachlesen der Originalliteratur verzichten kann. Andererseits ist das Buch aber nicht nur Literatursammlung, sondern eine recht kritische Darstellung, was hauptsächlich dem Umstand zu verdanken ist, daß Samec, der ja ein auf dem Gebiet der speziellen Kolloidchemie der Stärke führender Forscher ist, selbst in zahlreichen Arbeiten zur Aufklärung der Kolloidnatur der Stärke beigetragen hat.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in folgende Hauptabschnitte: Bestandteile des Stärkekorns (Fraktionierung der Kornbestandteile, Phosphorsäure-Paarling, Phosphorsäure-Stickstoff-Paarling, Fettsäure-Paarling, Kieselsäure-Paarling, Amylo- und Erythrosubstanz) — Abbau der Stärke (enzymatischer Abbau, chemischer Abbau) — Konstitution der Stärke (zur Konstitution dienende Derivate, Bestimmung der Teilchengröße) — Röntgenspektrum der Stärke.

Alle diese Kapitel zeichnen sich durch Sorgfalt und Gründlichkeit, Strenge der Beweisführung und Verzicht auf vorzeitige Spekulation aus. Die Theorien sind gegenüber den experimentellen Tatsachen in den Hintergrund gerückt worden, was im Hinblick auf die größere Wertbeständigkeit der letzteren zu begrüßen ist. In diesem Sinne ist auch reichlicher Gebrauch gemacht von Tabellen, Kurven und Figuren, die zur Erhöhung der Übersichtlichkeit und Anschaulichkeit beitragen.

Wenn Wo. Ostwald als Zweck des Handbuches angibt, die einzelnen Monographien sollen nach Möglichkeit die Sicherheit geben, daß in den jeweils bearbeiteten Themen keine wesentliche Tatsache und kein wichtiger Gedanke übersehen wird, und der Leser gewissenhafte Auskunft auch über Einzelheiten, Zahlen, Methoden und Gleichungen erhält, so ist festzustellen, daß in dem vorliegenden Band dieses hochgesteckte Ziel ziemlich vollständig erreicht ist. Das Buch stellt in jeder Hinsicht einen ausgezeichneten Führer auf dem behandelten Gebiet dar.

R. Dietzel (Erlangen).

Beiheft Verfahrenstechnik. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1942, Nr. 1. (VDI.-Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure.) 30 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. Gr. 8°. (Berlin 1942, VDI-Verlag.) Preis RM 2.75.

Das Staubförmigmachen von Metallen hat jetzt auch für die Metallkeramik Bedeutung bekommen. An führender Stelle sind aber noch die Leichtmetallstaube für die Bronzefarben- und die pyrotechnische Industrie geblieben. Hier haben sich, wie R. Olbrich-Mülheim-Ruhr an Hand von vielen Mikroaufnahmen berichtet, die Schwingmühlen ausgezeichnet bewährt. Während sonst oft trotz der höheren Abnutzung zur Vermeidung einer Verunreinigung durch Eisen Kugeln aus Hartporzellan benutzt werden müssen, kann man hier solche aus Stahl verwenden, durch welche die Zerkleinerung rascher erfolgt. Die alte Erfahrung, daß (etwa 3 Proz.) Fett oder Stearin die Zerkleinerung erheblich beschleunigt, wird auch hier gemacht. Wichtig ist ferner die leichte Abkühlung dieser Mühlen und die Zufuhr von inertem Gas, um die Explosion des Aluminiumpulvers zu verhindern. — Ein wertvolles Sammelreferat über die Haltbarkeit von Schäumen bringt P. Grassmann-Frankfurt a. M.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Maßanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches 6. Von Prof. K. H. Bauer. 2., verbesserte und ergänzte Auflage. (Die Lehrapotheke, Band 2.) 8°. 44 Seiten. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 2.—.

Das in der Sammlung der „Lehrapotheke" erschienene Bändchen „Maßanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches 6" ist nach 3 Jahren in der 2. Auflage erschienen. Der vorliegende Band ist für den Apothekerpraktikanten ein hervorragender Wegweiser zum Verständnis der quantitativen Methoden des Deutschen Arzneibuches. Einige textliche Änderungen gegenüber der 1. Auflage machen den Stoff besser verständlich; ein Kapitel, in dem die im DAB. 6 vorkommenden Tüpfeltitrationen beschrieben werden, ist neu aufgenommen worden. Wojahn (Kiel).

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 98 und 99 (1942)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**98** oder **99**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Physiologisch-chemisches Praktikum. B. **98**, 116
— Lehrbuch der physiologischen Chemie. B. **99**, 230
— Physiologisch-chemisches Praktikum. B. **99**, 230
— R., Abhängigkeit der Peptidasenaktivität des Blutserums vom Alter. R. **99**, 227
Abrams, I., s. K. Söllner
Ahlfeld, I., s. E. Gildemeister
Andrews, A. J., und W. Gates, Löslichkeit von Zirkoniumoxyd als Trübungsmittel in Emailgläsern. R. **99**, 324
Antropoff, A. v., Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken: Mathematische Analyse der Gleichungen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption. Ableitung und physikalische Diskussion der Gleichungen der idealen Adsorption. R. **98**, 240. O. **98**, 249; **99**, 35, 240
Ardenne, M. v., Sichtbarmachung molekularer Rauhigkeiten an gegen die Gitterebene geneigt verlaufenden Kristallkanten im Universal-Elektronenmikroskop. R. **98**, 368
— Bestimmung des Auflösungsvermögens von Elektronenmikroskopen. R. **99**, 115
Armi, E. L., Elektrische Leitfähigkeit und Kristallisationserscheinungen in bei tiefen Temperaturen niedergeschlagenen dünnen Schichten. R. **98**, 240
Asmus, E., Adsorption von Eisen-Phenanthrolin und Eisen-Dipyridyl an Filter. R. **98**, 97

Babcock, C. L., Messung der Oberflächenspannungen an geschmolzenem Glas nach einem veränderten Zylindereintauchverfahren. R. **99**, 115
Balarew, D., Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung: Anwendung der Gibbs-Thomson'schen Gleichung auf Kristalle. O. **98**, 43; **99**, 73. — Schmelzen und kristallisieren vom Standpunkt der Theorie der Verwachsungskonglomerate bei den Realkristallsystemen. O. **99**, 157. — Thermolumineszenz. O. **99**, 291
Bálint, P., und M. Bálint, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper: Zusammensetzung des Globins normaler Personen und nicht fiebernder Kranker. R. **99**, 116
Ballentine, R., und A. K. Parpart, Lipasenwirkung auf die Oberfläche roter Blutkörperchen. R. **98**, 102
Baltzer, O. J., und J. E. Nafe, Photographische Umkehr mit Röntgenstrahlen. R. **98**, 242
Bamann, E., und K. Myrbäck, Methoden der Fermentforschung. B. **98**, 247
— und O. Schimke, Mangan- und Kobalt-Aktivierung der Dipeptidasen. R. **99**, 116
Barbulescu, N., Das Membrangleichgewicht. O. **99**, 78
Barsky, s. J. J. Levenson
Basak, N. G., s. J. C. Ghosh
Bastien, P., Einfluß der Verformung auf die Diffusion des atomaren Wasserstoffs in besonders weichem Stahl. R. **98**, 242
Bauch, R., Experimentelle Mutationsauslösung bei der Hefe durch chemische Stoffe. R. **99**, 322
Bauer, K. H., Chemische Reaktionen des Deutschen Arzneibuches. B. **99**, 232
— Maßanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches 6. B. **99**, 328
Bauermeister, G., Bestimmung der Stabilitätsgrenze von Na-Aluminatlösungen zwischen 74° und 94°. R. **99**, 222
Bayer, F., Gasanalyse. B. **98**, 114
Beck, G., Permeabilität der Haut für gasförmiges CO_2 und gelösten O_2. R. **99**, 224
— H., Kunststoffolien an Stelle von Metallfolien. R. **98**, 113
— W., Viskosität technischer Farbstoffe. N. **98**, 127
Benkendorff, G., s. K. Ueberreiter
Bennhold, H., Bedeutung des Plasmas für die Gesamtfunktion des Blutes. R. **99**, 224
Berg, G., und F. Friedensburg, Die metallischen Rohstoffe: Kupfer. B. **98**, 115
— W. F., A. Marriage und G. W. Stevens, Lokalisation des latenten Bildes. R. **99**, 228
Bergold, G., und R. Brill, Spreitungsversuche mit Insektenviren. O. **99**, 1
— und J. Hengstenberg, Ultrazentrifugenversuche mit Insektenviren. O. **98**, 304
Bernal, J. D., und I. Fankuchen, Röntgen- und kristallographische Untersuchungen über Pflanzenvirus-Präparationen. R. **98**, 99
Bernard, L., s. A. Boutaric
Bielenberg, W., und H. Goldhahn, Chromatographische Bestimmung von Oxybenzolen. R. **99**, 221
Bielig, H. J., s. R. Kuhn
Bier, A., Sonnenstäubchen. R. **99**, 119
Birby, W. F., und H. J. Cramer, Einfluß der chemischen Zusammensetzung des $MgCO_3$-Füllstoffes auf die Transparenz der Kautschukvulkanisate. R. **99**, 326

Blanck, E., und R. Melville, Rezente und fossile Verwitterung der Gesteine in Deutschland. Alte Landoberflächenbildungen der deutschen Mittelgebirgsländer. R. **98**, 97
Blinc, M., s. M. Samec
Blum, H. F., und H.W. Gilbert, Quanten-Erfordernis für photodynamische Hämolyse. R. **98**, 372
Boguslawski, E. v., Einfluß des Feinerdegehaltes, der Pflanzenbestanddichte und Pflanzenart auf Aufnahme und Verwertung des Bodenwassers. R. **99**, 223
Bollenrath, F., s. B. Cornelius
Booys, J. de, s. H. L. Bredée
Born, H. J., und K. G. Zimmer, Untersuchungen an Schwebstoff-Filtern. R. **99**, 325
Borrmann, G., Extinktionsdiagramme von Quarz. R. **98**, 97
Borst, K., Kolloidchemische Probleme der Zellwolle-Forschung. Begrüßungsansprache zur Kelheimer Tagung 1941. O. **98**, 129
Bosian, G., Ölemulsionen und Wuchsstoffe in ihrer praktischen Bedeutung für Pfropfrebenbau und Stecklingsvermehrung. R. **99**, 325
Böttger, W., Die chemische Analyse. B. **98**, 114
Boutaric, A., und L. Bernard, Magnetischer Dichroismus wässeriger Suspensionen, die durch Salze mit einem mehrwertigen Anion stabilisiert sind. R. **99**, 221
Boxler, R., Panplast, ein Kunststoff für orthopädische Zwecke. R. **98**, 113
Brandt, K. M., Physiologische Chemie und Zytologie der Preßhefe. R. **98**, 371
Brčić, B., Gewinnung von Bleichromaten aus Bleioxyd. O. **98**, 82
Brecht, W., und E. Liebert, Beschreiben von Papier mit Tinte. R. **98**, 106
— und A. Prydz, Einflüsse des Frostes auf Halbstoffe und Papier. R. **98**, 106
Bredée, J. L., und J. de Booys, Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität: Bedeutung des viskosimetrischen „Gestrecktheitsfaktors". O. **99**, 171
Bredereck, H., und E. Müller, Aromatische Kohlenwasserstoffe. B. **98**, 244
Brever, A. K., s. A. Lasnitzki
Brieghel-Müller, A., Filtrationsuntersuchungen: Indirekte Methoden bei Filterhilfsmitteln. O. **99**, 293
Brill, R., s. G. Bergold
Brooks, S. C., Ioneneintritt in die lebende Zelle. R. **98**, 371
Brown, B. B., s. A. P. Krueger
Bruggencate, ten, Interstellare Linienabsorption. R. **99**, 115
Bruin jr., J. A. de, Löslichkeit des roten Merkurijodids. R. **98**, 240
Buchholz, E., Die Systeme WO_3/H_2O: Herstellung löslicher Wolframsäure. Konduktometrische und potentiometrische Titration. Wolframtrioxydhydrate. Kristallographie des Hydrates $WO_3 \cdot 2H_2O$. R. **99**, 218
Burmann, R., s. G. Rienäcker
Büssem, Strukturfragen anorganischer, insbesondere keramischer Werkstoffe. R. **99**, 323

Cestari, A., Faktoren, welche die Permabilität der Lungenalveolen für kolloide Stoffe beeinflussen. R. **98**, 102
Chambers, R., s. H. K. Gordon
Cheznaulx Meyer, Th. de, s. E. Elöd
Chodat, F., Messung der Porenöffnung nach dem Verfahren des Schwimmenlassens auf Azeton. R. **99**, 227
Clusius, K., Staubabscheidung durch Thermodiffusion. R. **98**, 103
Cornelius, B., und F. Bollenrath, Einfluß von Kohlenstoff auf die Diffusion einiger Elemente in Stahl. R. **99**, 119
Cramer, H. J., s. W. F. Birby
Cremer, E., Unterschied der Adsorptionswärmen von Ortho- und Parawasserstoff. R. **98**, 95

Danilov, V., Beziehung zwischen der Struktur organischer Stoffe und ihrer Fähigkeit zu unterkühlen. R. **99**, 321
Davson, H., Ionenpermeabilität. Relative Wirkungen des Umgebungswechsels auf die Permeabilität der Erythrozytenmembran für Na und K. R. **98**, 372
— und E. Ponder, Photodynamisch induzierte Kationenpermeabilität und Beziehung zur Hämolyse. R. **98**, 372
Dawihl, W., Zustand der Wolframsäure in Ammoniumwolframat-Lösungen und Adsorption an $Fe(OH)_3$. R. **99**, 219
— und W. Rix, Ursachen der Festigkeitsänderung von Quarzglas bei Temperaturerhöhung. R. **99**, 323.
Dehlinger, U., Gleichgewicht und Keimbildung beim Schmelzen und Erstarren. R. **98**, 97
Delmonte, J., Scherfestigkeit gepreßter Kunstharze. R. **98**, 373
Devaux, H., Benetzbarkeit der festen Oberflächen. R. **99**, 217
Diemair, W., Haltbarmachung von Lebensmitteln. B. **98**, 247
Dietmann, H., Faserkunstleder-Herstellung im Hinblick auf Mindestgütebedingungen und praktische Verarbeitung. R. **98**, 113
Dikussar, M. M., Adsorption der Bakterien und Einfluß auf mikrobiologische Prozesse. R. **98**, 369
Dingenen, W. van, s. A. van Itterbeek
Dittmar, C., s. E. Küster
Diwald, K., s. H. Schmidt
Dober, E., s. R. Nitsche
Drawert, H., Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle. Aufnahme saurer Farbstoffe und das Permeabilitätsproblem. R. **98**, 98
Dreher, E., Entwicklung der Leimung von Papier mit Kunstharz. R. **98**, 112
Droyer, F. P., Adsorption von Diazo-Verbindungen auf Cd- und Mg-Hydroxyden. R. **98**, 240
Druckrey, H., und R. Richter, Wirksamkeit hochverdünnter „potenzierter" Substanzen. R. **99**, 228
Dufait, R., s. P. Ohlmeyer
Düll, B., Wetter und Gesundheit. B. **98**, 246
Dunn, J. A., Bildung des gebänderten Hämatiterzes in Indien. R. **98**, 241

Edin, H., Voraussetzungen für die Verwendung von Zellstoff als Futtermittel. R. **99**, 325
Eggert, J., und L. Hock, Lehrbuch der physikalischen Chemie. B. **99**, 121
Ehrenberg, W., Objektive Anstrichprüfung. R. **99**, 222

Eisenhut, O., Bemerkungen zu der Arbeit von A. Matthes betreffend: Begriffliche und rechnerische Behandlung eines Teilchengrößenabbaues bei der Zellulose. O. **99**, 319
Eitel, W., Erforschung der Zemente. R. **98**, 241
Ellioth, K. A. C., H. J. Jakowatz u. a., Biokatalyse. B. **98**, 374
Elmore, W. C., Theorie der optisch-magnetischen Eigenschaften ferro-magnetischer Suspensionen. R. **99**, 321
Elöd, E., Th. Schachowskoy und Th. de Chezeaulx Meyer, Theorie der mineralischen Gerbung. O. **98**, 341
Erbring, H., Kolloidchemischer Zustand spinnbarer Lösungen. O. **98**, 164
Erlenmeyer, H., Chromatographische Methode in der anorganischen Chemie. R. **99**, 222
Esche, P. vor dem, Vorkommen schleimiger Colibazillen. R. **98**, 102
Essex, W. G., Entwicklung der Kautschukwiedergewinnung. R. **98**, 373
Eucken, A., und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. B. **98**, 245

Fankuchen, I., s. J. D. Bernol
Fehér, D., Biologischer Nachweis der durchdringenden kurzwelligen Strahlung einiger metallischer Elemente. R. **99**, 227
Ficai, C., Methode zur Bestimmung der vernebelnden Eigenschaften von künstlichem Nebel und Rauch. R. **98**, 104
Firsowa, K. F., Bakterizide Wirkung ultrakurzer Wellen auf Mikroben. R. **98**, 369
Fischer, H., und J. Goesch, Zusammenhänge zwischen Metallüberspannung und Wirksamkeit organischer Zusätze bei der elektrolytischen Metallabscheidung. R. **99**, 323
Fischler, F., s. S. W. Souci
Flötgen, R., Gestaltung von Kunstharzpreßteilen unter Berücksichtigung der Formbearbeitung und der Herstellverfahren. Konstruktive Einzelfragen. R. **98**, 113
Fontaine, I., Austauschstoffe für Öle in den Anstrichmitteln der Deutschen Reichsbahn. R. **98**, 111
Fonyó, J., Biochemische Eigenschaften der aus Rohmilch gezüchteten hämolytischen Streptokokken. R. **98**, 368
France, W. G., s. M. D. Rigterink
Franke, B., s. W. Jander
Franz, E., Neue synthetische Spinnfasern und Verbesserungsmöglichkeiten an den Zellulosefasern. R. **98**, 105
Fredenhagen, K., Bedeutung und Berechnung des osmotischen Druckes. O. **99**, 277
— und E. Tramitz, Aufgaben und Aufbau einer Theorie der Zweistoffsysteme. O. **99**, 52
— — Zeigen alle binären Systeme bei zunehmender Verdünnung eine Annäherung an das Raoult'sche Gesetz? O. **99**, 283
Freytag, H., Eisblumierung. R. **99**, 323
Frey-Wyssling, A., Optik gekreuzter Feinbausysteme und Zellwandstreckung. R. **98**, 101
— Ursachen der anisotropen Schwindung des Holzes. R. **99**, 225
— Optik der Stärkekörner. R. **99**, 226
— und E. Häusermann, Auskleidung der Mesophyllinterzellularen. R. **99**, 226
Friedensburg, F., Die metallischen Rohstoffe. B. **98**, 115
— s. a. G. Berg
Friedman, L., K. Klemm und F. K. Thompson, Verbindung von Gelatine mit Säuren und Basen. R. **99**, 218
Fromm, H., s. K. Heß
Frondel, C., W. H. Newhouse und R. F. Jarrell, Räumliche Anordnung geringer Mengen fremder Elemente in Einkristallen. R. **98**, 241
Fuchshuber, H., Kieselsäuresynthese und Anwendung in der analytischen Chemie. R. **99**, 321

Gaertner, A., Bestimmung des freien Formaldehyds und Ammoniaks in Preßteilen aus Harnstoff- und Melaminkondensationsprodukten. R. **99**, 229
Galambos, R., Kennzeichen des Spannungsverlustes glatter Muskeln während Relaxation und folgender Dehnung. R. **99**, 118
Gall, J., s. E. Rammler
Galvez Laguarta, E., Kompensationsmethode zur Bestimmung von Mizellgrößen. O. **99**, 85
Ganzenmüller, W., Johann Kunkel, ein Glasmacher und -forscher zur Barockzeit. R. **98**, 104
Gates, W., s. A. J. Andrews
Gattermann, L., und H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers. R. **99**, 232
Gauler, J. V., s. H. L. Olin
Gäumann, E., Geschwindigkeit der Kernwanderung bei Pilzen. R. **98**, 99
Gegö, A. M., s. v. Kiß
Gehm, G., Prüfung von Waschmitteln auf ihre Waschwirkung. R. **98**, 108
— und W. Klingner, Prüfung von Fußbodenpflegemitteln auf Glanzerzeugung und Rutschfestigkeit. R. **98**, 111
Geßner, F., Beziehung zwischen Wurzeldruck und Atmung. R. **98**, 99
— Assimilation vital gefärbter Chloroplasten. R. **99**, 226
Ghosh, J. C., und N. G. Basak, Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Solteilchen in ihrer Abhängigkeit vom Redoxpotential des flüssigen Mediums. R. **99**, 115
Giese, A. C., Ultravioletttstrahlung und Zellteilung. R. **98**, 371
Gilbert, H. W., s. H. F. Blum
Gildemeister, E., und J. Ahlfeld, Bakteriophagen-Problem. R. **98**, 100
Glemser, O., Bindung des Wassers in Zeolithen. R. **98**, 241
Goesch, J., s. H. Fischer
Goldhahn, H., s. W. Bielenberg
Gombay, L., Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphore. O. **99**, 28
Gordon, H. K., und R. Chambers, Teilchengröße von Säurefarbstoffen und ihre Diffusibilität in lebende Zellen. R. **99**, 118
Görlich, P., Sekundäremission aufgedampfter Erdalkalimetallschichten. R. **99**, 114
Gotô, H., Kieselsäure-Bestimmung. R. **99**, 115
Götte, E., Hochveredlung von Textilgut im Spiegel des Patentschrifttums der letzten fünf Jahre. P. B. **99**, 123
Gottwald, F., s. R. Vieweg

Götze, K., und A. Reiff, Reaktion Zellulose-Formaldehyd. R. **98**, 105
Grafe, R., s. L. Wolf
Graham, E. R., Wirksamkeit des sauren Tons bei der chemischen Verwitterung. R. **98**, 241
Graue, G., und H. W. Koch, Diffusion von Gasen in festen Körpern, untersucht am Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd. R. **99**, 114
— und N. Riehl, Diffusionsverhalten und Porenstruktur des Eisenoxyds. R. **99**, 115
Gregersen, M. D., s. H. N. Pratt
Greth, A., Reaktive Phenolharze und Phenolharzabwandlungen. R. **99**, 230
Griebel, C., Nachweis von Zellulosederivaten in Lebensmitteln. R. **98**, 111
Griffin, C. W., Sorption von Wasserstoff durch Metalle bei verschiedenen Temperaturen. R. **99**, 323
Grimsehls und R. Tomaschek, Lehrbuch der Physik: Materie und Äther. B. **99**, 231
Guggisberg, H., s. H. Nitschmann
Gundermann, E., Anwendung des elektrischen Stromes zur Reinigung von Säften und Sirupen in der Zuckerindustrie. P. B. **99**, 233
— J., Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose. O. **99**, 142
— und H. Külz, Elektromikroskopische Beobachtungen an Zinkschwarz. O. **98**, 287
Guttenberg, H. v., Bildung und Aktivierung des Wuchsstoffes in den höheren Pflanzen. R. **99**, 322

Hacker, Robert Wintgen zum 60. Geburtstag. O. **99**, 241
Hagemann, B., s. G. Schwarz
Hahn, E., Technik des Spritzpressens härtbarer Kunstharzpreßmassen. R. **98**, 113
— G., Meßmittel und Prüfverfahren in der mechanisch-technologischen Metallprüfung. B. **98**, 114
Haller, R., Auflösen von Zellulose in Neutralsalzen. R. **98**, 106
— Strukturen nativer substituierter Zellulosen. O. **98**, 332
Hallervorden, J., Hirnerschütterung und Thixotropie. R. **98**, 369
Harms, H., Dichte flüssiger und fester Stoffe. B. **98**, 114
Hartmann, C., s. A. W. Schmidt
Hauck, K. H., s. W. Röhrs
Haul, R., Berechnung von Oberflächenenergien fester und flüssiger Stoffe. R. **98**, 96
Haurowitz, F., und P. Schwerin, Häminkatalysen im Grenzflächenfilm zwischen Wasser und Ölphase. R. **99**, 217
Häusermann, E., s. A. Frey-Wyssling
Hebestreit, H., Körperreinigungsmittel. R. **98**, 110
Hedvall, J. A., Reaktionsaktivierung von SiO_2 durch Vorbehandlung mit Sauerstoff. R. **99**, 217
Heidt, K., Zytomorphologie und Zytogenese bei Mougeotia normaler und abnormaler Konstitution. R. **99**, 224
Heine, H.-G., und P. Scherrer, Oberflächenschicht von Siliziumkarbid und Umwandlung von SiC in Cristobalit. R. **98**, 368
Heintz, E., Physikalische Wirkungen hochverdünnter potenzierter Substanzen. R. **99**, 219
Heller, W., Die nichtisotherme Gel—Sol—Gel-Umwandlung von Gelatine—Methylzellulosemischungen. R. **98**, 96
Henglein, F. A., Grundriß der chemischen Technik. B. **98**, 245
Hengstenberg, J., s. G. Bergold
Henk, H. J., Einfluß von Katalysatoren auf die Zersetzung von Peroxyd- und Persalzlösungen. R. **98**, 97, 373
— Konservierung technischer Gelatine. R. **99**, 324
Herfeld, H., und R. Schubert, Untersuchungsverfahren für Lederaustauschwerkstoffe. R. **98**, 113
— s. a. F. Stather
Hermann, H., Eindringen einer Walze in eine ebene Unterlage. R. **99**, 325
Hermans, P. H., Doppelbrechung durch Dehnen orientierter isotroper Zellulosefäden. O. **98**, 62
— Änderung der Doppelbrechungs-Dehnungsfunktion isotroper Zellulosefäden durch Variation ihrer Herstellungsbedingungen. O. **98**, 69
— s. a. H. R. Kruyt
Heß, K., und H. Kießig, Hochtemperatur-Modifikation der Zellulose. R. **98**, 105
— — und W. Philippoff, Röntgenographische und viskosimetrische Untersuchungen an Seifenlösungen. R. **98**, 109
— E. Steurer und H. Fromm, Einfluß des Mahlvorganges auf die Eigenschaften Hochpolymerer (Zellulose und Polystyrol) und Wesen seiner Wirkung. O. **98**, 148, 290
Hessen, R., Spritzpressen härtbarer Kunstharzpreßmassen unter Berücksichtigung chemischer Gesichtspunkte. R. **98**, 113
Heyden, Jahrbuch 1940. B. **98**, 247
Hock, C. W., R. C. Ramsay und M. Harris, Mikroskopische Studie der Baumwollfaser. R. **98**, 107
— L., s. J. Eggert
Hoek, H., Beziehungen zwischen Porengrößen und Keimdichtigkeit von Filtermedien. R. **98**, 111
Hofmann, U., s. H. Strese
Hohenstatter, E., Einfluß des Äthylens auf die Lebensvorgänge in der Pflanze. R. **99**, 227
Holzapfel, L., Organische Kieselsäureverbindungen. R. **99**, 228
Holzmüller, W., Temperaturabhängigkeit von Viskosität und dielektrischer Relaxation und Platzwechselvorgänge in amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten. R. **99**, 321
Homer, H. J., s. F. L. Jones
Hopkins, D. L., s. S. O. Mast
Höppler, F., Geschichte der Viskosimetrie. O. **98**, 1
— Rheometrie und Kolloidik des Systems Na-Zelluloseglykolat—Wasser. O. **98**, 348
Houska, H., Ätiologie und protoplasmatische Anatomie der Kappenplasmolyse bei Allium Cepa. R. **98**, 370
Houtz, C. C., und D. A. Mc Lean, Adsorptionswärme von Wasser an Papier. R. **98**, 107
Houwink, R., und K. H. Klaassens, Viskositäts-Konzentrations-Abhängigkeit in konzentrierter Lösung. O. **99**, 160
Hubert, E., A. Matthes und K. Weisbrod, Gelstruktur künstlicher Fasern aus regenerierter Zellulose. O. **98**, 173
Hultsch, K., Phenol-Formaldehyd-Harze: Härtungsreaktionen paraständiger Methylolgruppen. Oxydo-Reduktionsvorgänge beim Erhitzen polymerer Chinonmethide. R. **98**, 373, 374

Hummel, J. N., Natürlicher Ablauf der Entropievermehrung und die Lebenserscheinungen. B. **98**, 376
Hurst, H., Die Kutikula von Insekten als asymmetrische Membran. R. **99**, 227
Husemann, E., Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration. (Makromolekulare Verbindungen.) R. **99**, 220
Hüttig, G. F., Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, die aus einer Komponente bestehen. Aufklärung der Prozesse der Metall- und Oxyd-Keramik. (Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.) O. **98**, 6, 263
— Reaktionsarten vom Typus A starr + B starr → AB starr. O. **99**, 262
Huzella, Th., Die zwischenzellige Organisation. B. **98**, 116

Imre, L., Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethoden zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper. O. **99**, 147
Ireland, E. J., s. R. S. Mc Lean
Ishimaru, K., s. T. Naito
Itô, S., s. N. Sata
Itterbeek, A. van, und W. van Dingenen, Beziehung der Methanbildung zur aktivierten Adsorption von H_2 und CO durch Ni und Cu. R. **99**, 220
— und W. Vereycken, Messungen über die van der Waals'sche Adsorption von Gasen an Glasplatten. R. **98**, 95

Jacobi, H. R., Festigkeitsversuche an Verbundpreßstoffen. R. **99**, 120
Jäger, R., und F. Jäger, Kolloidchemisches und Histochemisches zur Frage der Lungenschädigungen durch Al-Staub. R. **98**, 100
Jakowatz, H. J., s. K. A. C. Ellioth
James, T. H., Reduktion von Silberionen durch Hydrochinon und p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung. R. **99**, 324
Jander, W., und B. Franke, Bildung von Kalziumhydrosilikaten aus CaO und Kieselsäuregel bei 300 und 350° und hohen Drucken. R. **99**, 219
Jaumann, A., Verhalten von Wassertropfen auf Gewebeoberflächen. R. **98**, 243
Jayme, G., Getreidestroh als Rohstoff zur Herstellung von Papier- und Kunstfaserzellstoffen. B. **98**, 247
— und S. Mo, Herstellung eines gebleichten Sulfatzellstoffes höchster Festigkeit mittels Na-Chlorit. R. **98**, 106
Jensen, A. B., Kälteresistenz von Pflanzenzellen. R. **99**, 119
Jirgensons, B., Untersuchung von Ovalbumin und dessen Abbauprodukten durch Fällungstitration. O. **98**, 70
— Koagulation lyophiler Sole durch organische Stoffe und Salze. O. **99**, 89
— Kasein im gemischten Dispersionsmittel. O. **99**, 314
Johannes, H., Vitalfärbung von Pilzmyzelien: Inturbanz der Färbungen mit Rhodaminen. R. **99**, 118
Jones, F. L., und H. J. Homer, Chemische Verfahren zur Erhöhung der Transparenz von Glasoberflächen. R. **98**, 242
Jordan, P., Physik des 20. Jahrhunderts. B. **98**, 375
Jung, K. Ph., Einfluß der morphologischen Struktur und des molekularen Aufbaues der Zellulose auf den Viskoseprozeß. O. **98**, 192

Kabat, E. A., Molekulargewicht von Antikörpern. R. **99**, 224
Kadati, M., s. A. Watanabe
Kadmer, E. H., Schmierstoffe und Maschinenschmierung. B. **99**, 122
Kaether, H., und P. Slany, Permeabilität der Kapillaren bei Rheumatikern und therapeutische Versuche. R. **99**, 224
Kahlau, E., Pathologisch-anatomische Lungenveränderungen nach gewerblicher Einatmung reinen Al-Staubes. R. **98**, 100
Kähler, K., Wolken und Gewitter. B. **98**, 245
Kamei, T., Mechanismus der Wirkung von Glukose als Diuretikum. R. **99**, 225
Karaoglanov, Z., Sekundäre chemische Fällungsvorgänge oder Adsorption? R. **99**, 220
Karsten, E., Trockenvorgang von Alkydharzen. R. **98**, 96
Kazaka, T., Isolierung von Nieren-Peptidase durch Adsorption. R. **98**, 98
Kießig, H., Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und Untersuchung strömender Lösungen. O. **98**, 213
— s. a. K. Heß
Kind, W., Waschtechnischer Wert von Schaum. R. **98**, 110
Kinoshita, S., Einfluß der Verwundung auf die Potentialverteilung beim Hypokotyl von Helianthus annuus. R. **98**, 370
Kiß, v., A. M. Gegö und V. Aocs, Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysiermethode. R. **98**, 373
Kita, G., und T. Suda, Emulsionsluftseide. R. **99**, 120
Klaassens, K. H., s. R. Houwink
Kleber, W., Angewandte Gitterphysik. B. **98**, 375
Kleinert, Th., Synthetisches Glyzerin. R. **98**, 108
Klemm, K., s. L. Friedman
— W., und A. Smekal, Grundvorgang des Polierens von Gläsern. R. **98**, 97
Klette, H., s. Th. Schoon
Klingner, W., s. G. Gehm
Kloiber, K., s. G. Masing
Knoll, M., Nachweis aufgewachsener Oxydschichten des Eisens mit dem Elektronenabtaster. R. **99**, 217
Koch, E., Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung. B. **98**, 248
— H. W., s. G. Graue
Koelsch, F., Eisenstaublungen bei Elektroschweißern. R. **99**, 322
Köhler, R., Kondensations-Kunststoffe aus Melamin und Formaldehyd. R. **98**, 112
Kolb, J., Messung der Raumladung in Arbeitsstätten. R. **99**, 225
Kollath, W., und E. Thierfelder, Wachstum und Zellersatz in der Vitaminforschung. R. **99**, 325
Kraemer, M. H., Preßstoff-Zahnräder. R. **98**, 113
Krannich, W., Vinidur und Oppanol als Austauschstoffe für korrosionsfeste Metalle. R. **98**, 113
Kratky, O., Die übermolekulare Struktur der Zellulose. O. **98**, 170

Kraus, A., Nitrozelluloselacke für besondere Verwendungszwecke. R. **98**, 105
— Beziehungen zwischen chemischem Bau und Verhalten der Weichmacher in Nitrozelluloselacken. R. **98**, 107
Krause, E., Kunststoffe, Arten, Eigenschaften, Verwendung. B. **99**, 233
Krauskopf, F. C., s. Th. Moeller
Krausse, E., Moderne Spezialzentrifugen in der chemischen Industrie. R. **99**, 325
Krczil, F., Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas. P. B. **98**, 117, 376
Krebs, G., Spinnvorgang an der technischen Spinnmaschine: Röntgenographische Untersuchung des Spinnprozesses und Ermittlung der Verstreckungskurven. O. **98**, 200
Kreidl, N. J., und W. A. Weyl, Opalglas. R. **99**, 323
Krueger, A. P., B. B. Brown und E. J. Scribner, Wirkung von Schallschwingungen auf Phagen, Phagenvorstufen und das bakterielle Substrat. R. **98**, 99
Krüger, D., Methylenblauaufnahme durch Zellulose. R. **98**, 106
Krümmel, K., s. H. Opitz
Kruyt, H. R., D. Vermaas und P. H. Hermans, Deformation und Orientierung isotroper Zellulosefäden: Allgemeines, Quellungsanisotropie und Röntgenspektrogramme. Doppelbrechung in ungequollenem Zustande. O. **99**, 244, 251
Kubo, T., Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose. R. **98**, 105
Kühl, H., Auswirkungen des Getreidefettes und der freien Fettsäuren auf die Backfähigkeit der Mehle, besonders die Lagerung. R. **98**, 111
Kuhn, R., und H. J. Bielig, Invertseifen. R. **99**, 325
Külz, H., s. J. Gundermann
Küster, E., Plasmolyse- und Deplasmolyseformen pflanzlicher Protoplasten. R. **98**, 371
— Zelle und Gewebe pflanzlicher Organismen. R. **99**, 116
— und C. Dittmar, Therapeutische Beeinflussung von Impf- und Spontantumoren durch Behandlung der Versuchstiere mit unipolar negativ hochionisierter Luft. R. **99**, 224
Kuß, E., und H. A. Stuart, Kerr-Effekt und molekularer Ordnungszustand in hochverdichteten Gasen und Flüssigkeiten. R. **99**, 320

Laeis, W., Gebrauchsartikel aus Spritzgußmassen. R. **98**, 112
Laine, T., s. O. Suolahti
Lamm, O., Diffusion einiger Seifen in salzhaltigem Medium. O. **98**, 45
— und H. Malmgen, Dispersitätsmessungen an einem hochpolymeren Metaphosphat nach Tammann. R. **99**, 219
Lampert, H., s. R. E. Liesegang
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. B. **99**, 122
Langendorff, H., und K. Sommermeyer, Strahlenwirkung auf Drosophilaeier. R. **98**, 368
Lasnitzki, A., und A. K. Brever, Zunahme schweren Kaliums im Plasma. R. **98**, 369
Lean, D. A. Mc, s. C. C. Houtz
— R. S. Mc, und E. J. Ireland, Schnellfärbeverfahren in der Pflanzenhistologie. R. **99**, 326
Lehotzky, P. v., Verschiebung der Kardinal- oder Grenzpunkte der äußeren Lebensbedingungen. R. **98**, 370
Leilich, K., Wirkung der Weichmacher auf Polyvinylchlorid. O. **99**, 107
Leipert, Th., und L. Loucopoulus, Aminosäureabbau und Eiweißkörper. R. **99**, 227
Leiri, F., Neue Physik auf Grundlage der klassischen. B. **98**, 115
Lejeune, F., Theophrast von Hohenheim, Paracelsus. B. **98**, 247
Lepeschkin, W. W., Vitalfärbung der Echinodermen-Eier und selektive Permeabilität der Protoplasma-Oberfläche. R. **98**, 102
— Ultrarote Strahlen zur Erforschung des molekularen Baus des Protoplasmas: Molekulargewicht der Vitaide. R. **98**, 370
Lettré, H., Hemmungsstoffe des Wachstums. R. **99**, 322
Levenson, J. J., Barsky und Strauß, Chemische Untersuchung von Harnstoff-Überziehharzen. R. **98**, 373
Liebert, E., s. W. Brecht
Liebscher, W., Leim als Eiweißquelle bei der Mast wachsender Schweine. R. **99**, 227
Liesegang, R. E., Verdoppelungen von Biokolloiden. S. R. **98**, 358
— Kolloid-Fibel für Mediziner. B. **99**, 123
— und H. Lampert, Kunstblut. R. **99**, 322
Lieser, Th., „Wasserlösliche Zellulose". O. **98**, 142
Lifschitz, J., und W. Proentjes, Darstellung, Eigenschaften und Konfiguration isomerer Kobaltitriasparginate. Gelatinierende Kobaltikomplexe. R. **99**, 221
Löbering, J., Wissenschaft und Technik in der Zellwoll-Forschung. O. **98**, 186
Lottermoser, A., Besonderheiten der Anwendung oberflächenaktiver Stoffe. R. **98**, 109
Loucopoulus, L., s. Th. Leipert
Lück, W., Technische Herstellung des Kunsthorns. R. **98**, 113
Lundegardh, H., Veratmung verschiedener Zuckerarten in der Oberfläche des Protoplasmas. R. **98**, 98
— Chemisch-physikalisches Verhalten der Oberfläche lebender Zellen. R. **98**, 101
Lwoff, A., Mit der Entwicklung in vitro ertragene H- und OH-Grenzkonzentrationen der Flagellate Polytomella caeca. R. **99**, 227

Macht, M. L., W. R. Rahm und H. W. Paine, Spritzgußverfahren. R. **99**, 326
Madelung, E., Theorie des Ritzens. R. **99**, 323
Magnus, A., und A. Spalt, Mischadsorption von Amylen und Äthylen an Aktivkohle. R. **98**, 95
Mahl, H., Übermikroskopischer Nachweis metallischer Ausscheidungen mit dem Abdruckverfahren. R. **99**, 228
Malmgen, H., s. O. Lamm
Mansfeld, V., s. A. K. Vlček
Marquardt, H., Röntgenpathologie der Mitose: Sekundäreffekt der Röntgenstrahlen auf die haploide Mitose von Bellevalia romana. R. **98**, 102
Marriage, A., s. W. F. Berg
Marschall, A., Zellulosen. R. **98**, 107
Martens, P., Bewegung von Diatomeen. R. **98**, 371

Martin, F., Synthetische Paraffine zur Fettsäureherstellung. R. **98**, 110
Maschmann, E., Peptidasen des Blutserums. R. **99**, 117
Masing, G., und K. Kloiber, Ausscheidungsvorgänge im System Kupfer—Silber—Gold. R. **99**, 228
Mast, S. O., und D. L. Hopkins, Regulation des Wassergehalts von Amoeba mira und Anpassung an Veränderungen in der osmotischen Konzentration des umgebenden Mediums. R. **99**, 118
Mattei, G., s. A. G. Nasini
Matthes, A., Begriffliche und rechnerische Behandlung eines Teilchengrößenabbaues bei Zellulose. O. **98**, 319
— s. a. E. Hubert
Mellwo, E., Ausscheidung von Gasen in Alkalihalogenidkristallen. R. **99**, 321
Melville, R., s. E. Blanck
Merker, E., Einfluß des Salzgehaltes im Wohngebiet auf die Tierwelt des Süßwassers. R. **99**, 226
Merrill, A., s. A. Stamm
Meyer, K. H., und A. van der Wyk, Feinbau der Zellulosefaser. R. **98**, 107, 243
— O., Zum 60. Geburtstag von Franz Skaupy. O. **99**, 319
Mikhalev, P. J., A. A. Ulijanow und F. M. Shemiakin, Einfluß von Strahlungen bei der Korrosion von Metallen auf die Zerstörung periodischer Niederschläge von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine. R. **99**, 115
Mikumo, J., Kapillaraktivität der Lösungen von Seifengemischen und Beziehungen zur Adsorption. R. **98**, 109
Milligan, W. O., s. H. B. Weiser
Mo, S., s. G. Jayme
Moeller, Th., Wässeriges Lanthanhydroxyd als emulgierendes Mittel. R. **98**, 240
— und F. C. Krauskopf, Eigenschaften wässeriger Lanthanhydroxydsole. R. **98**, 240
Molière, K., s. P. A. Thiessen
Mommaerts, M., Askorbinsäuregehalt von Embryonalextrakten verschiedenen Alters. R. **99**, 119
Monnberg, B., Schleim in Papier- und Zellstoff-Fabriken. R. **99**, 229
Monné, L., Elektive Vitalfärbung des Vakuums und der Mitochindrien sowie diffuse Vitalfärbung des gesamten Zytoplasmas. R. **98**, 370
— Farben und Farbveränderungen lebender Zellen im Dunkelfeld. R. **99**, 119
Montroll, E. W., und R. Simha, Theorie der Depolymerisation langkettiger Moleküle. R. **98**, 111
Mosolff, H., Aufbau der deutschen Gefrierindustrie, Handbuch der Tiefkühlwirtschaft. B. **99**, 232
Müller, A., Mechanik der Flüssigkeiten, besonders der Hämodynamik: Strömen in Röhren. R. **99**, 226
— E., s. H. Bredereck
— F. H., Einfache Apparatur zur Messung der Diffusion von Gasen durch Folien. R. **99**, 114
— Fadenentstehung, Fadeneigenschaften und molekulare Struktur (Molekularphysikalische Betrachtungen über den Spinnprozeß). R. **99**, 114
— H. O., Ausmessung der Tiefe übermikroskopischer Objekte. O. **99**, 6
Mullius, L. J., Radioaktive Ionenverteilung in Protoplasmagranula. R. **98**, 371
Münzinger, W. M., Weichmachungsmittel. R. **99**, 120
Muralt, A. v., Gibt es Aktionssubstanzen? R. **99**, 224
Murphy, Q., Temperaturwirkung auf die Viskosität von Amoeba dubia-Protoplasma. R. **99**, 118
Myrbäck, K., s. E. Bamann

Nafe, J. E., s. O. J. Baltzer
Naito, T., und K. Ishimaru, Enzyme in Früchten und Vegetabilien. R. **98**, 98
Nakata, F., Einfluß von Histamin auf den Austausch zwischen Blut und Geweben. R. **98**, 98
Nasini, A. G., und G. Mattei, Viskositätsmessungen als Untersuchungsmethode monomolekularer Filme. R. **98**, 96
Neda, Sh., Elektrische Grenzflächenstörungen. R. **99**, 225
Neuberg, A., Das naturwissenschaftliche Weltbild der Gegenwart: Weltbild der Biologie. B. **98**, 115
Neugebauer, Th., Autokatalytische Entstehung der Viren und verwandte Probleme. R. **99**, 322
Newhouse, W. H., s. C. Frondel
Niesen, H., Einfaches Ritzgerät zur Bestimmung der Härte von Anstrichen. R. **99**, 222
Nishina, Y., Y. Sinotô und D. Satô, Wirkungen schneller Neutronen auf Pflanzen. R. **98**, 101
Nitsche, R., und E. Dober, Prüfung warmgepreßter Kunstharz-Preßstoffe auf Aushärtung. R. **98**, 112
— und E. Salewski, Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit von Kunststoffen. R. **99**, 230
Nitschmann, H., und H. Guggisberg, Strömungsoptische und viskosimetrische Untersuchungen über den Lösungszustand von Kasein. R. **98**, 97
Nölke, F., Problem der Eiszeiten. R. **98**, 372
Nord, F. F., s. L. D. Rampino
Norris, Ch. H., Elastizität des Myxomyzeten Physarium polycephalum. R. **99**, 118
Northen, H. T., Protoplasmatische Natur der Stimulation und der Anästhetika. R. **98**, 102
Nowak, A., Holzimprägnierung. R. **99**, 229
— P., Hochpolymere Kunststoffe in der Kabel- und Leitungsindustrie. R. **99**, 230

Obenauer, K., Ausblühung als kapillarräumlich bedingte Form kristalliner Aggregate. R. **99**, 223
Ohlmeyer, P., und R. Dufait, Wirkung einseitiger Elektrodialyse auf Enzyme. R. **98**, 98
Olin, H. L., und J. V. Gauler, Verwendung von Bentonit zur Wasserbehandlung. R. **99**, 229
Opitz, H., und K. Krümmel, Verschleiß und Reibung von Preßstoffgleitführungen. R. **99**, 230
Osogoe, B., Experimentell erzeugte reversible Teilungsumkehr bei Actinosphaerius Eichhorni. R. **98**, 370
Ostwald, Wo., Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen, Band 8. Samec, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke. B. **99**, 328

Paech, K., Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in lebenden pflanzlichen Geweben. R. **99**, 225
— Veränderungen des Plasmas während des Alterns pflanzlicher Zellen. Narkose von Pflanzen. R. **99**, 225
Paleni, A., Einfluß der Erden (Bleicherden) und Aktivkohlen auf Öle. Bewertung. R. **98**, 107
Pardun, H., Abhängigkeit der Fettsäureausbeute vom Oxydationsgrad aliphatischer Kohlenwasserstoffe. R. **98**, 110
Parpart, A. K., s. R. Ballentine
Paulsen, I. A., s. O. E. Zwiagincer

Pease, D. C., Hydrostatische Druckwirkungen auf die protoplasmatische Strömung im Plasmodium. R. **99**, 118
Perrot, M., Optische Eigenschaften des Cr in sehr dünnen Schichten. R. **99**, 320
Peters, F. J., und H. Wulf, Anstrich von Kupfer mit Ölfarben. R. **99**, 229
Petersen, W., Anwendungsmöglichkeiten der Schwimmaufbereitung für die Veredlung von Steinen und Erden. R. **99**, 222
Petschacher, L., Physiologische und pathophysiologische Grundlagen und Ursachen des Alterns. R. **99**, 322
Pfeiffer, H., Deutung der Neigung experimenteller Kurven der Doppelbrechung. O. **99**, 259
— H. H., Experimentelle Cytologie. B. **98**, 116
— Mikrurgisch-polarisationsoptische Beiträge zur submikroskopischen Morphologie larvaler Speicheldrüsenchromosomen von Chironomus. R. **98**, 369
Pfestorf, G., Elektrische Prüfung von Isolierlacken. R. **98**, 113
Philippoff, W., Zweckmäßigste Art der Darstellung der Viskosität, insbesondere der Kolloide. O. **98**, 90
Pieszczek, E., und W. Ziegelmayer, 1. Tagungsbericht der Arbeitsgemeinschaft „Ernährung der Wehrmacht". B. **99**, 232
Pietsch, A., Eine Modifikation der Weber'schen Tüpfelreaktionsmethode zum Nachweis von Vitamin C in der Pflanze. R. **98**, 371
Pinder, W., W. Troll und L. Wolf, Die Gestalt. B. **99**, 231
Plotho, O. v., Die chromatische Substanz bei Aktinomyzeen. R. **99**, 326
Plötner, K., Klinische Bedeutung der beim Verdünnen von Serum ausfallenden Eiweißkörper. R. **98**, 369
Plötze, E., Systematische röntgenologische Untersuchungen an polymerhomologen Reihen von Zellulosefasern. R. **98**, 105
Ponder, E., s. H. Davson
Popoff, K. J., Assimilation von Landpflanzenblättern unter Wasser. R. **99**, 227
Pothoff, K., Prüfung der Lichtbeständigkeit von Werkstoffen. R. **99**, 230
— Meßtechnik der hohen Wechselspannungen. B. **99**, 231
Pragst, W., Messungen am Schmierstoffilm und Entwicklung einer neuartigen Ölschmierung für Automobilgetriebe. R. **98**, 108
Pratt, H. N., und M. D. Gregersen, Untersuchungen an gefärbten Antigenen. R. **98**, 99
Proentjes, W., s. J. Lifschitz
Prydz, A., s. W. Brecht
Ptschelin, A., Einfluß der Fettungsmittel auf die physikalisch-mechanischen und strukturellen Eigenschaften der pflanzlich gegerbten Lederfaser. R. **98**, 105
Pullman, J. C., Trockenes Bestreichen von Papier. R. **99**, 229
Pummerer, R., Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. B. **98**, 246
Puntoni, V., In Kristalle eingeschlossene Bakteriophagen und Beziehung zur Theorie der kristallisierten Virusproteine. R. **99**, 322
Pyl, G., s. O. Waldmann
Rac, M., s. K. Weber
Radulescu, D., Struktur der Flüssigkeiten in der Kapillarschicht. O. **98**, 34
Rahm, W. R., s. M. L. Macht
Rammler, E., und J. Gall, Änderung des hygroskopischen Vermögens der Braunkohle im Temperaturbereich zwischen Trocknung und Schwelung. R. **99**, 221
Rampino, L. D., und F. F. Nord, Herstellung von Katalysatoren aus Palladium oder Platin und einem Hochpolymeren. R. **99**, 321
Ramsay, R. C., s. C. W. Hock
— R. W., und S. F. Street, Diagramm isometrische Länge—Spannung der isolierten Skelettmuskelfasern des Frosches. R. **98**, 372
Raudenbusch, H., Messungen von Körnigkeit und Auflösungsvermögen photographischer Schichten. R. **99**, 120
Redfarn, C. A., Bestimmung freien Phenols in Phenolkunstharzen. R. **98**, 373
Refle, K., Lignin als Rohstoff. R. **99**, 324
Regener, E., Kondensation und Sublimation des Wasserdampfes bei tiefen Temperaturen. R. **98**, 368
Reif, G., und H. J. Steinbeck, Verhalten von Al und Al-Legierungen gegen Milch. R. **98**, 242
Reiff, A., s. K. Götze
Reitmeister, W., Physikalische Prüfung des verdichteten Formsandes unter Berücksichtigung der spezifischen Verdichtbarkeit. R. **99**, 221
Remy, H., Absorption von Nebeln durch Flüssigkeit. R. **98**, 103
Reumuth, H., Mikroanatomie der Wolle. R. **98**, 243
Richter, E., Elektrowärme in der Kunststoffverarbeitung. R. **98**, 113
— M., s. F. Turba
— R., s. H. Druckrey
Riehl, N., N. W. Timoféeff-Ressovsky und K. G. Zimmer, Mechanismus der Wirkung ionisierender Strahlen. R. **98**, 98
— s. a. G. Graue
Rienäcker, G., und R. Burmann, Hydrierungsaktivität von Ni-Cu-Mischkatalysatoren. R. **99**, 114
Rigterink, M. D., und W. G. France, Adsorption auf Grenzflächen zwischen Kristall und Lösung. R. **98**, 368
Rivière, A., Bildung der Phosphate von Kalksedimenten. R. **98**, 241
Rix, W., s. W. Dawihl
Robinson, G. D., s. G. Simpson
Rohde, L., Prüfung von Kunststoffen mit Hochfrequenz. R. **98**, 112
Röhrs, W., und K. H. Hauck, Mechanisches Verhalten von Kunststoffen im Gebiet tiefer Temperaturen und seine Abhängigkeit von Herstellung und Vorbehandlung. R. **99**, 229
Rosenblum, Ch., s. N. Whitman
Rottenbach, R., s. M. v. Stackelberg
Rüb, F., Trocknungsprobleme in der feinkeramischen Industrie. R. **99**, 325
Rudder, B. de, Sog. „kosmische" Rhythmen beim Menschen. B. **98**, 246
Rüdiger, W., Bau verholzter Membranen und Verhalten in flüssigem HF. R. **98**, 243
Rumpf, H., s. K. Wolf

Ruska, H., Einfluß keimschädigender oder keimabtötender Maßnahmen auf die Bakterienstruktur. R. **98**, 103
— Geformte Stoffwechselprodukte bei Chromobacterium podigiosum. R. **98**, 102
— und C. Wolpers, Struktur des Liquorfibrins. R. **98**, 369

Säker, G., Aneurin im Liquor. R. **99**, 225
Salewski, E., s. R. Nitsche
Samec, M., und M. Blinc, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke. B. **99**, 328
Sanderson, J. A., Aufhellung von Nebel durch infrarotes Licht. R. **98**, 241
Sasaki, T., Natur des Schaums. R. **98**, 96
Sata, N., und S. Itô, Unregelmäßige Reihe der Flockung kolloider Lösungen durch Elektrolyte. R. **98**, 96
Sato, B., Beziehung zwischen den atmosphärischen Ionen und der Wirkung des Histamins auf die Leukozyten des Kaninchens. R. **98**, 98
Sauerwald, F., Heutiger Stand der Metallkeramik (Pulvermetallurgie). R. **98**, 104
Schachowskoy, Th., s. E. Elöd
Scheele, W., Vom Ringschluß bis zur Nylonfaser. Carothers Arbeiten über Kondensationspolymerisation und Ringschluß. S. R. **98**, 222
Scheffer, F., Agrikulturchemie: Humus und Humusdüngung. B. **98**, 246
Scherrer, P., s. H.-G. Heine
Schiel, M., Physikalische Entwicklung. R. **98**, 242
Schikorr, G., Atmosphärisches Rosten. R. **98**, 104
Schimke, O., s. E. Bamann
Schmid, A., Frostschiebung im Boden und der neuzeitliche Straßenbau. R. **99**, 223
Schmidt, A. W., und C. Hartmann, Physikalische Daten von 1, 1-Diphenylalkenen, 1, 1-Diphenylalkanen und 1, 1, ω, ω-Tetraphenylalkenen. R. **98**, 108
— V. Schocker und K. Eberlein, Physikalische Daten von 1-Olefinen und n-Paraffinen. R. **98**, 108
— H., K. Diwald und O. Stocker, Plasmatische Untersuchungen an dürreempfindlichen und -resistenten Sorten landwirtschaftlicher Kulturpflanzen. R. **99**, 226
— W. J., Optische Anisotropie und Feinbau von Chromatin und Chromosomen. R. **98**, 369
— Quellung und Lichtbrechung, ein Vorlesungsversuch ausgeführt an Elastoidinfäden. O. **99**, 254
Schmieschek, U., Der photographische Infraroteffekt von Silbersulfid. R. **99**, 228
Schmitz, J., Preßstoffe im Kleinmaschinenbau. R. **98**, 112
— Untersuchung von Preßharz in linearpolarisiertem Licht. R. **98**, 113
Schneider, F., Peptidasen: Abtrennung eines coenzymartigen Faktors der Hefedipeptidase. R. **99**, 117
— W., s. R. Vieweg
Schöberl, A., Reaktionsfähigkeit der Schafwolle. R. **98**, 243
Schocker, V., s. A. W. Schmidt
Schoon, Th., und H. Klette, Adsorptionsvorgang. R. **98**, 95
— — Aufbau typischer Adsorbentien. R. **98**, 95
Schreiber, H., Biologischer Wirkungsmechanismus der Strahlung. R. **98**, 98
Schröter, R., Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren. R. **99**, 217
Schubert, R., s. H. Herfeld
Schulte, A., Ausnutzung des Frostes in der alten Papiermacherei. R. **98**, 106
Schultze, H. E., Proteolyse von Eiweißfraktionen aus normalen und antitoxischen Seren durch Pepsin bei schwach saurer Reaktion. (Enzymatische Eiweißanalyse.) R. **99**, 116
Schulz, H., Poliervorgang beim Glase. R. **98**, 242
Schumann, F. K., Gestalt und Geschichte. B. **99**, 231
Schwab, G.-M., Handbuch der Katalyse. B. **98**, 374
Schwalm, H., Neue Methode zur Viskosimetrie des Blutes, Plasmas und anderer Körperflüssigkeiten. R. **99**, 222
Schwarz, G., und B. Hagemann, Untersuchung von Pergamentpapier. R. **99**, 324
— H., und H. A. Wannow, Einfluß der Herstellungsweise der Viskose auf die Fasereigenschaften. O. **99**, 190
— s. a. H. A. Wannow
— R., Chemie des Germaniums, besonders die Beziehungen zu seinen Nachbarelementen. R. **98**, 368
Schwerin, P., s. F. Haurowitz
Seifriz, W., und M. Uraguchi, Giftwirkung von Schwermetallen auf Protoplasma. R. **98**, 99
Seki, M., Theorie der histologischen Silberschwärzung. R. **98**, 243
Shinke, N., Experimentelle Studien über Zellkerne. R. **99**, 224
Simha, R., s. E. W. Montroll
Simizu, M., s. H. Wasizu
Simpson, G., und G. D. Robinson, Elektrizitätsverteilung in Gewitterwolken. R. **98**, 372
Singer, F., Polieren von Kratzern in Glasuren. R. **98**, 242
Sinotô, Y., und A. Yuasa, Zellmorphologische Wirkungen von Halogenen und Halogensalzen auf Pflanzenzellen. R. **98**, 370
— s. a. Y. Nishina
Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. B. **99**, 122
Sirot, A., Polyvinylchlorid und Anwendungen in der Technik. R. **98**, 112
Shaw, V. L., Luftkonditionierung kontrolliert das Verhalten des Papiers. R. **98**, 106
— Verhalten des Papiers bei der Fabrikation. R. **98**, 106
Shibata, G., Wirkungsart fremder Proteine auf die Enzyme im Blut während der Immunreaktion. R. **98**, 99
Skark, E. W. L., Neue Methode des Weißfärbens. R. **98**, 107
Skaupy, F., Dispersoidchemische und verwandte Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen. S. R. **98**, 92
Skrabal, A., Homogenkinetik. B. **98**, 374
Slany, P., s. H. Kaether
Smakula, A., Reflexionsverminderung an Grenzflächen zwischen durchsichtigen Körpern. R. **98**, 242
— A., Reflexionsmindernde Schichten. R. **99**, 120
Smekal, A., Ritzvorgang und molekulare Festigkeit. R. **99**, 323
— s. a. W. Klemm

Smith, E. L., Chlorophyll-Protein-Verbindung des grünen Blattes. R. **99**, 323
— Wirkung von Na-dodezyl-Sulfat auf die Chlorophyll-Protein-Verbindung des Spinatblattes. R. **99**, 323
— P. L., und N. W. Taylor, Diffusion von He durch verschiedene Gläser. R. **98**, 242
Solle, G., Entstehung der Kieselgallen. R. **99**, 223
Söllner, K., I. Abrams und Ch. W. Carr, Struktur der Kollodiummembranen und ihr elektrisches Verhalten. R. **98**, 97
Sommer, K., s. H. Langendorff
Souci, S. W., F. Fischler und H. Thies, Praktikum der qualitativen Analyse. B. **99**, 122
Spalt, A., s. A. Magnus
Spitze, L., Wirkung ultravioletten Lichtes auf Methylzellulose in Lösung. R. **99**, 229
Spitzer, A., Entwicklung der Lackdrähte mit Kunstharzlackierung. R. **98**, 113
Stackelberg, M. y., und R. Rottenbach, Dichte und Struktur des Zirkons. R. **99**, 222
Stamm, A., und A. Merrill, Innere Oberfläche von Zellulosematerial. R. **98**, 112
Stather, F., und H. Herfeld, Neuere synthetische Gerbstoffe. R. **99**, 120
Staudinger, H., Bemerkung zu dem Aufsatz von K. H. Meyer: Viskosität und Molekulargewicht von Hochpolymeren. O. **98**, 330
— Organische Kolloidchemie. B. **99**, 121
Steinbach, H. B., Chemische und Konzentrationspotentiale in den Riesenfasern von Tintenfischnerven. R. **98**, 372
— Chlorid in den Riesenaxonen des Tintenfisches. R. **99**, 118
Steinbeck, H. J., s. G. Reif
Steinke, L., Induzierter Phototropismus bei Keimwruzeln von Helianthus annuus. R. **99**, 225
Steinkopf, W., Chemie des Thiophens. B. **98**, 114
Stephens, W. H., Zulässige Höchstmenge der Alterungsbeschleuniger im Kautschuk. R. **99**, 326
Steurer, E., s. K. Heß
Stille, H., Wandlungen im Magmatismus unserer Erde. R. **99**, 223
Strätling, W., und H. zur Strassen, Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wässeriger Lösung: Aktivität des gebrannten Kaolins. Reaktionsprodukte im Zusammenhang mit dem System Kalk—Kieselsäure—Tonerde—Wasser. R. **99**, 219
Street, S. F., s. R. W. Ramsey
Strese, H., und U. Hofmann, Synthese von Mg-Silikatgelen mit zweidimensional regelmäßiger Struktur. R. **99**, 219
Strugger, S., Vitalfärbung der Chromosomen. R. **98**, 369
Strunz, H., Mineralogische Tabellen. B. **99**, 327
Stuart, H. A., s. E. Kuß
Stuckert, L., Gastrübungsmittel in borfreien Emails. R. **98**, 372
Suda, T., s. G. Kita
Suolahti, O., und T. Laine, Einfluß des Formaldehyds auf die Alkalidenaturierung des Serums. R. **99**, 116
Szent-Györgyi, A., Protoplasmastruktur und -funktion. R. **98**, 369
Tagger, J., Bestimmung der Kapillaritätskonstante mit der Mohr'schen Waage. R. **99**, 115
Takei, M., Lösungszustand von Hochpolymeren: Aktivität von Lösungsmitteln gegenüber Azetyl- und Nitrozellulose sowie deren Gemischen. O. **98**, 312
Tanaka, K., Molekulare Orientierung in dünnen Oberflächenfilmen einiger Fettsäuren und Öle. R. **99**, 217
Taylor, N. W., s. P. L. Smith
Thierfelder, E., s. W. Kollath
Thiessen, P. A., und K. Molière, Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen. R. **99**, 217
Thomas, B., s. E. Vellinger
Thümmler, R., Physiologische Analyse der Rauchschäden. R. **99**, 119
Timoféeff-Ressovsky, N. W., Chemisch-biologische Anwendungen der schnellen Neutronen und der künstlich radioaktiven Stoffe. R. **99**, 227
— s. a. N. Riehl
Ting, T. P., und R. E. Zirkle, Wirkungen von Röntgenstrahlen auf den Dampfdruck von Blut und seinen Komponenten. R. **98**, 372
— — Wirkungen von Röntgenstrahlen auf die Permeabilität von Erythrozyten für Wasser und Nichtelektrolyte. R. **99**, 118
Tomaschek, R., s. Grimsehls
Töth, G., s. L. Zechmeister
Tramitz, E., s. K. Fredenhagen
Trey, F., Spiralen im Eis. R. **99**, 223
Troll, W., s. W. Pinder
Trommsdorff, E., Polymerisatharze in der Zahnheilkunde. R. **98**, 113
Truttwin, H., Medizin, Chemie und Krebs: Geschlechtlichkeiten und ihre Auswirkungen. B. **98**, 248
Turba, F., und M. Richter, Adsorptionsverhalten von Eiweißprodukten. R. **99**, 322

Ueberreiter, K., und G. Benkendorff, Aktive und inaktive Füllmittel in makromolekularen Stoffen. R. **99**, 120
Ufer, W., Entkieselung von Wasser mit Verbindungen der Erdalkalien. R. **99**, 325
Ulich, H., Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. B. **99**, 121
Ulijanow, A. A., s. P. F. Mikhalev
Ulmann, M., Struktur und Reaktionsfähigkeit bei Zellulose. O. **98**, 160
Uraguchi, M., s. W. Seifriz

Van der Wyk, A., s. K. H. Meyer
Veith, H., Wasseraufnahme von Gummi und einige allgemeine Fragen der Quellung. O. **98**, 52
Vellinger, E., und B. Thomas, Ultraviolettspektren von Paraffinen und Vaselinen. R. **98**, 108
Vereycken, W., s. A. van Itterbeek
Vermaas, D., s. H. R. Kruyt
Vierhaus, E., Einsatz von Kunststoffen im Schiff- und Schiffsmaschinenbau. R. **98**, 113
Vieweg, R., und F. Gottwald, Messungen der Temperaturleitzahl an Kunststoffplatten im Dampfkalorimeter. R. **99**, 120
— und W. Schneider, Wasseraufnahme und Quellung von Kunstharzen. R. **99**, 120
Vincke, E., Blutersatzflüssigkeiten. R. **99**, 224

Vlček, A. K., und V. Mansfeld, Analyse enzymatischer Gerbbeizen. R. **99**, 223
Vogel, R. E., Chemie der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate. R. **99**, 230

Wachholtz, F., Bestimmung der Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten. N. **98**, 128
Waldmann, O., G. Pyl, K. O. Hobohm und H. Möhlmann, Entwicklung des Riemser Adsorbatimpfstoffes gegen Maul- und Klauenseuche und Herstellung. R. **98**, 100
Waldschmidt-Leitz, Enzymatische Analyse der Eiweißstruktur. R. **99**, 221
Wall, E., Entstehung der Schneeskelette und die Oberflächenformen bei Vergraupelung und Vereisung. R. **98**, 372
Walter, B., Zerstreuung der Elektrizität in einer abgeschlossenen Luftmenge. R. **98**, 240
Walther, H., Dielektrische Messungen an Bitumen und verwandten Stoffen. O. **99**, 98, 129, 302
Wandel, R., Kunststoffrohre mit mehreren Kanälen in einem elektrischen Installationssystem mit blanken Leitern. R. **99**, 120
Wannow, H. A., und H. Schwarz, Einfluß der Spinnbedingungen auf die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern aus Zellulose. O. **98**, 180
— s. a. H. Schwarz
Warren, B. E., Röntgen-Diffraktions-Untersuchung der Glasstruktur. R. **98**, 104
Wasizu, H., und M. Simizu, Einfluß des p_H von Tusche-Injektionen auf die Phagozytose. R. **98**, 99
Watanabe, A., M. Kadati, und S. Kinoshita, Die Potentialdifferenzen zwischen den Myxomyzeten-Plasmodien und den Außenmedien. Einflüsse des Wuchsstoffes und anderer Substanzen. R. **98**, 101
Watts, A. S., Erweichungspunkt von Glasuren. R. **99**, 324
Webb, J. H., Theorie der Bildung des photographischen latenten Bildes. R. **98**, 242
Weber, K., und M. Rac, Wirkung von Fremdstoffzusatz auf das Trocknen des Leinöls. R. **98**, 109
— O. H., Makromolekulare Verbindungen: Neue Methode zur Bestimmung von Karboxylgruppen in Zellulose, Zellulosederivaten und anderen Polyosen. R. **99**, 220
Weigelt, J., Photographie im Dienste der palähistologischen Untersuchungen der Geiseltalfunde. R. **98**, 241
Weisbrod, K., s. E. Hubert
Weiser, H. B., W. O. Milligan und J. B. Bates, Isotherme Entwässerung von Schwermetalleisenzyaniden. R. **99**, 221
Went, J. J., Adsorptionserscheinungen auf massiven Metalloberflächen, gemessen mit Hilfe des elektrischen Kontaktwiderstandes. R. **99**, 217
Wentzel, G., Elementarpartikel. Tatsachen und Probleme. R. **99**, 221
Wenzl, H., Verwendung von Na-chlorit bei der Zellstoffbleiche. R. **98**, 106
Weprek, B., Fertigung von Hohlkörpern aus Preßstoff. R. **98**, 112
— Seitenöffnungen in Spritz- und Preßteilen und ihre zweckmäßige Herstellung. R. **98**, 112
— Werkzeuggestaltung für die Verarbeitung von Spritzstoffen. R. **98**, 112
— Mehrfarbige Preßteile. R. **98**, 113
Wergin, W., Welche Aussagen gestattet die Elektronenmikroskopie über den Aufbau der Zellulosefasern? O. **98**, 131
Weygand, C. C., Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle. B. **98**, 245
Weyl, W. A., s. N. J. Kreidl
Whitaker, D. M., Wirkung einseitigen ultravioletten Lichtes auf die Entwicklung des Fucus-Eies. R. **98**, 370
Whitman, N., und Ch. Rosenblum, Adsorption von Alphazurin durch KNO_3. R. **99**, 217
Wiebalck, U., Reifeteilung und Kohlehydratspiegel der Pflanze. R. **99**, 117
Wieland, H., s. L. Gattermann
Wieler, A., Sphärische Natur der Stärkekörner. O. **99**, 95
Wienke, L., Einfluß des Elektrolytgehaltes des Bodenwassers auf die Transpirationsgeschwindigkeit von Reben. R. **99**, 225
Windeck-Schulze, K., Synthetische Fasern ausländischer Herkunft. R. **98**, 96
Winkel, A., Elektrische Polarisation der Staube und ihre Bedeutung für die Elektrofilterung. R. **98**, 103
Winkelmann, H., Neue Meßgeräte für die Bestimmung der Dickflüssigkeit von Glasuren-, Farb- und Leimlösungen. R. **99**, 115
Wolf, K., und H. Rumpf, Sichtwirkung einer ebenen spiralförmigen Luftströmung. R. **98**, 104
— K. L., s. A. Eucken
— L., Theoretische Chemie. Das Molekül. B. **99**, 326
— und R. Grafe, Oberflächenspannung, Koordinationszahl und Eötvösregel. O. **98**, 257
Wolpers, C., s. H. Ruska
Wuhrmann-Meyer, K. und M., Absorption ultravioletter Strahlen durch Kutikular- und Wachsschichten von Blättern. R. **99**, 226
Wulf, H., s. I. J. Peters
Wunderly, Ch., Einfluß hydrotroper Substanzen auf die Kolloideigenschaften des Serums. O. **98**, 76
Wünschmann, G., Einfluß der Zugabe von Farbstoffen auf die Festigkeit von Papier. R. **98**, 373
Würstlin, F., Elektrische Leitfähigkeit weichgemachter Polyvinylchloridmassen. R. **99**, 229

Yamaguchi, Sh., Elektronenbeugung und die Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung Ferrosilizium-Duriron in Schwefelsäure. R. **98**, 104
Yuasa, A., s. Y. Sinotô

Zahn, H., Strukturuntersuchungen an Faserkeratinen. Einlagerung von Schwermetallverbindungen, insbesondere der Phosphor-12-Wolframsäure in Wolle. R. **98**, 98
Zechmeister, L., und G. Töth, Chromatographie der in der Chitinreihe wirksamen Enzyme des Emulsins. Chromatographische Trennbarkeit einiger β-Glukosidasen. R. **99**, 222
Ziegelmayer, W., s. E. Pieszczek
Zimmer, K. G., s. H. J. Born
Zirkle, R. E., s. T. P. Ting
Zur Strassen, H., s. W. Strätling
Zviagincer, O. E., und I. A. Paulsen, Theorie der Bildung aderförmiger Golderze. R. **99**, 322

Chemie, anorganische, chromatographische Methode, Erlenmeyer. R. 99, 222
— organische, in Einzeldarstellungen. Aromatische Kohlenwasserstoffe, Clar. B. 98, 245
— — Lehrbuch, Langenbeck. B. 99, 122
— physikalische, kurzes Lehrbuch, Ulich. B. 99, 121
— — Lehrbuch, Eggert u. a. B. 99, 121
— physiologische, Lehrbuch, Abderhalden. B. 99, 230
— theoretische: Das Molekül, Wolf. B. 99, 326
Chemiker, organischer, Praxis, Gattermann. B. 99, 232
Chemisch-biologische Anwendungen der schnellen Neutronen und der künstlich radioaktiven Stoffe, Timoféeff-Ressovsky. R. 99, 227
Chitinreihe, Chromatographie wirksamer Enzyme des Emulsins, Zechmeister u. a. R. 99, 222
Chlorophyll-Protein-Verbindung des Spinatblattes, Wirkung von Na-dodezyl-Sulfat, Smith. R. 99, 323
Chloroplasten, vital gefärbte, Assimilation, Geßner. R. 99, 226
Chrom in sehr dünnen Schichten, optische Eigenschaften, Perrot. R. 99, 320
Chromatin und Chromosomen, optische Anisotropie und Feinbau, Schmidt. R. 98, 369
Chromatographie der in der Chitinreihe wirksamen Enzyme des Emulsins. Chromatographische Trennbarkeit einiger β-Glukosidasen, Zechmeister u. a. R. 99, 222
Chromatographische Bestimmung von Oxybenzolen, Bielenberg. R. 99, 221
— Methode in der anorganischen Chemie, Erlenmeyer. R. 99, 222
Chromosomen, Vitalfärbung, Strugger. R. 98, 369
— s. a. Speicheldrüsen-Chromosomen
Colibazillen, schleimige, Vorkommen, v. dem Esche. R. 98, 102

Dampf s. a. Wasser-Dampf
Dampfkalorimeter mit Kunststoffplatten, Messung von deren Temperaturleitzahl, Vieweg u. a. R. 99, 120
Deformation und Orientierung isotroper Nitrozellulosefäden, Kruyt, Vermaas und Hermans. O. 99, 244, 251
Dehnung orientierter isotroper Zellulosefäden und Doppelbrechung, Hermans. O. 98, 62
Dehnungs-Doppelbrechungsfunktion isotroper Zellulosefäden, Änderung durch Variation der Herstellungsbedingungen, Hermans. O. 98, 69
Depolymerisation langkettiger Moleküle, Montroll u. a. R. 98, 111
Dialyse s. Elektro-Dialyse
Dialysiermethode zur Bestimmung von Ionengewichten, v. Kiß u. a. R. 98, 373
Diatomeen, Bewegung, Martens. R. 98, 371
Diazoverbindungen, Adsorption auf Cd- und Mg-Hydroxyden, Droyer. R. 98, 240
Dichte flüssiger und fester Stoffe, Harms. B. 98, 114
Dielektrische Messungen an Bitumen und verwandten Stoffen, Walther. O. 99, 98, 129, 302
Diffusion atomaren Wasserstoffs in weichem Stahl, Einfluß der Verformung, Bastien. R. 98, 242
— einiger Elemente in Stahl, Einfluß von Kohlenstoff, Cornelius u. a. R. 99, 119
Diffusion von Gasen durch Folien, Messung durch eine einfache Apparatur, Müller. R. 99, 114
— — — in festen Körpern, untersucht am Eisen- und Eisen-Aluminiumoxyd, Graue u. a. R. 99, 114
— von He durch verschiedene Gläser, Smith u. a. R. 98, 242
— von Säurefarbstoffen in lebende Zellen, Gordon u. a. R. 99, 118
— von Seifen in salzhaltigem Medium, Lamm. O. 98, 45
Diffusionsverhalten und Porenstruktur des Eisenoxyds, Graue u. a. R. 99, 115
Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, Balarew. O. 98, 43; 99, 73, 157, 291
Dispersitätsmessungen an einem hochpolymeren Metaphosphat nach Tammann, Lamm u. a. R. 99, 219
Diuretikum Glukose, Kamei. R. 99, 225
Doppelbrechung, Deutung der Neigung experimenteller Kurven, Pfeiffer. O. 99, 259
— durch Dehnen orientierter isotroper Zellulosefäden, Hermans. O. 98, 62
— isotroper Nitrozellulosefäden in ungequollenem Zustande, Kruyt, Vermaas und Hermans. O. 99, 251
Doppelbrechungs-Dehnungsfunktion isotroper Zellulosefäden, Änderung durch Variation der Herstellungsbedingungen, Hermans. O. 98, 69
Drosophilaeier unter Strahlenwirkung, Langendorff u. a. R. 98, 368
Drüsen s. Speicheldrüsen
Düngung durch Humus, Scheffer. B. 98, 246
Dürreempfindliche und -resistente Sorten landwirtschaftlicher Kulturpflanzen, plasmatische Untersuchungen, Schmidt u. a. R. 99, 226

Eier von Echinodermen, Vitalfärbung und selektive Permeabilität der Protoplasmaoberfläche, Lepeschkin. R. 98, 102
— s. a. Drosophilaeier; Fucus-Ei
Einkristalle, räumliche Anordnung geringer Mengen fremder Elemente, Frondel u. a. R. 98, 241
Eis, Bildung lufthaltiger Spiralen, Trey. R. 99, 223
Eisblumierung, Freytag. R. 99, 323
Eisen, Nachweis aufgewachsener Oxydschichten mit dem Elektronenabtaster, Knoll. R. 99, 217
— -Phenanthrolin und Eisen-Dipyridyl, Adsorption an Filter, Asmus. R. 98, 97
Eisenhütten-Laboratorium: Untersuchung der metallischen Stoffe. B. 98, 115
Eisenoxyd, Porenstruktur und Diffusionsverhalten, Graue u. a. R. 99, 115
Eisenstaublungen bei Elektroschweißern, Koelsch. R. 99, 322
Eiszeiten, Nölke. R. 98, 372
Eiweißanalyse, enzymatische: Proteolyse von Eiweißfraktionen aus normalen und antitoxischen Seren durch Pepsin bei schwach saurer Reaktion, Schultze. R. 99, 116
Eiweißkörper, beim Verdünnen von Serum ausfallend, klinische Bedeutung, Plötner. R. 98, 369
— und Aminosäureabbau, Leipert u. a. R. 99, 227
— s. a. Blut-Eiweißkörper
Eiweißspaltprodukte, Adsorptionsverhalten, Turba u. a. R. 99, 322
Eiweißstruktur, enzymatische Analyse, Waldschmidt-Leitz. R. 99, 221

Elastizität des Myxomyzeten Physarium polycephalum, Norris. R. **99**, 118
Elastoidinfäden zur Vorführung der Quellung und Lichtbrechung im Vorlesungsversuch, Schmidt. O. **99**, 254
Elektrische Grenzflächenstörungen, Neda. R. **99**, 225
— Leitfähigkeit und Kristallisationserscheinungen in bei tiefen Temperaturen niedergeschlagenen dünnen Schichten, Armi. R. **98**, 240
— Raumladung in Arbeitsstätten, Messung, Kolb. R. **99**, 225
Elektrischer Strom zur Reinigung von Säften und Sirupen in der Zuckerindustrie, Gundermann. P. B. **99**, 233
Elektrisches Installationssystem mit blanken Leitern, Verwendung von Kunststoffrohren mit mehreren Kanälen, Wandel. R. **99**, 120
— Verhalten und Struktur von Kollodiummembranen, Söllner u. a. R. **98**, 97
Elektrizität, Zerstreuung in einer abgeschlossenen Luftmenge, Walter. R. **98**, 240
Elektrodialyse, einseitige, Wirkung auf Enzyme, Ohlmeyer u. a. R. **98**, 98
Elektrofiltration von Stauben, Winkel. R. **98**, 103
Elektrolytische Metallabscheidung, Zusammenhänge zwischen Metallüberspannung und Wirksamkeit organischer Zusätze, Fischer u. a. R. **99**, 323
Elektronen-Abtaster zum Nachweis aufgewachsener Oxydschichten des Eisens, Knoll. R. **99**, 217
Elektronenbeugung und Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung Ferrosilizium Duriron in Schwefelsäure, Yamaguchi. R. **98**, 104
Elektronenmikroskop zur Sichtbarmachung molekularer Rauhigkeiten an gegen die Gitterebene geneigt verlaufenden Kristallkanten, v. Ardenne. R. **98**, 368
— Bestimmung des Auflösungsvermögens, v. Ardenne. R. **99**, 115
— s. a. Über-Mikroskop
Elektronenmikroskopie zur Erforschung des Aufbaues von Zellulosefasern, Wergin. O. **98**, 131
Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Zinkschwarz, Gundermann und Külz. O. **98**,287
Elektronenstrahlen, Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt, Thiessen u. a. R. **99**, 217
Elektrowärme in der Kunststoffverarbeitung, Richter. R. **98**, 113
Elementarpartikel, Tatsachen und Probleme, Wentzel. R. **99**, 221
Emailgläser, Löslichkeit von Zirkoniumoxyd als Trübungsmittel, Andrews u. a. R. **99**, 324
Emails, borfreie, Gastrübungsmittel, Stuckert. R. **98**, 372
Embryonalextrakte verschiedenen Alters, Askorbinsäuregehalt, Mommaerts. R. **99**, 119
Emulsionen, textiltechnische. R. **99**, 229
Emulsionsluftseide, Kita u. a. R. **99**, 120
Emulsionsmittel Lanthanhydroxyd, Moeller. R. **98**, 240
Entkieselung von Wasser mit Verbindungen der Erdalkalien, Ufer. R. **99**, 325
Entropievermehrung, natürlicher Ablauf, und die Lebenserscheinungen, Hummel. B. **98**, 376
Entwässerung, isotherme, von Schwermetalleisenzyaniden, Weiser u. a. R. **99**, 221
Entwicklung, physikalische, Schiel. R. **98**, 242
Enzyme des Emulsins, wirksam in der Chitinreihe, Chromatographie, Zechmeister. R. **99**, 222
— im Blut, Wirkungsart fremder Proteine während der Immunreaktion, Shibata. R. **98**, 99
— in Früchten und Vegetabilien, Naito u. a. R. **98**, 98
— unter Einwirkung einseitiger Elektrodialyse, Ohlmeyer u. a. R. **98**, 98
Ernährung der Wehrmacht, Tagungsbericht, Preszczek u. a. B. **99**, 232
Erythrozyten, Wirkung von Röntgenstrahlen auf ihre Permeabilität für Wasser und Nichtelektrolyte, Ting u. a. R. **99**, 118
Erythrozytenmembran, Permeabilität für Na und K bei Umgebungswechsel, Davson. R. **98**, 372
Erz s. Hämatiterz

Fäden s. Zellulose-Fäden; Nitrozellulose-Fäden
Fadenentstehung, Fadeneigenschaften und molekulare Struktur, Müller. R. **99**, 114
Fällungsvorgänge, sekundäre chemische, oder Adsorption? Karaoglanov. R. **99**, 220
Farben, technische, Viskosität, Beck. N. **98**, 127
— und Farbveränderungen lebender Zellen im Dunkelfeld, Monné. R. **99**, 119
— s. a. Weiß-Farben; Öl-Farben
Färbeverfahren s. Schnell-Färbeverfahren
Farbstoffe, saure, Aufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle und das Permeabilitätsproblem, Drawert. R. **98**, 98
Fasereigenschaften der Viskose, Einfluß der Herstellungsweise, Schwarz und Wannow. O. **99**, 190
Faserkeratine, Struktur. Einlagerung von Schwermetallverbindungen in Wolle, Zahn. R. **98**, 98
Fasern, künstliche, aus regenerierter Zellulose, Gelstruktur, Hubert, Matthes und Weisbrod. O. **98**, 173
— synthetische, ausländischer Herkunft, Windeck-Schulze. R. **98**, 96
— Vom Ringschluß bis zur Nylonfaser. Carother's Arbeiten über Kondensationspolymerisation und Ringschluß, Scheele. S. R. **98**, 222
— s. a. Baumwoll-Fasern; Kunst-Fasern; Zellulose-Fasern
Feinbau der Zellulosefaser, Meyer u. a. R. **98**, 243
— und optische Anisotropie von Chromatin und Chromosomen, Schmidt. R. **98**, 369
Feinstmahlung, Einfluß auf die Lösungs- und Benetzungswärme von Zucker und Zellulose, Gundermann. O. **99**, 142
Fermentforschung, Methoden Bamann u. a. B. **98**, 247
Feste Körper, Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche, Imre. O. **99**, 147
— — und die Diffusion von Gasen, Graue u. a. R. **99**, 114
— Stoffe beim Verlauf chemischer Vorgänge, Hüttig. O. **98**, 6, 263

Feste Stoffe beteiligt an chemischen Vorgängen, deren Verlauf: Reaktionsarten vom Typus A starr + B starr → AB starr, Hüttig. O. 99, 262
— Systeme, disperser Bau, und dessen thermodynamische Begründung: Anwendung der Gibbs-Thomson'schen Gleichung auf Kristalle. Schmelzen und Kristallisieren vom Standpunkt der Theorie der Verwachsungskonglomerate bei den Realkristallsystemen. Thermolumineszenz, Balarew. O. 98, 43; 99, 73, 157, 291
Festigkeitsversuche an Verbundpreßstoffen, Jacobi. R. 99, 120
Festkörper, amorphe, und Flüssigkeiten, Temperaturabhängigkeit von Viskosität und dielektrischer Relaxation und Platzwechselvorgänge, Holzmüller. R. 99, 321
Fettsäure, Herstellung aus synthetischen Paraffinen, Martin. R. 98, 110
Fettsäureausbeute, Abhängigkeit vom Oxydationsgrad aliphatischer Kohlenwasserstoffe, Pardun. R. 98, 110
Fettsäuren und Öle, molekulare Orientierung in dünnen Oberflächenfilmen, Tanaka. R. 99, 217
Fibrin s. Liquorfibrin
Filme. Elektrische Leitfähigkeit und Kristallisationserscheinungen in bei tiefen Temperaturen niedergeschlagenen dünnen Schichten, Armi. R. 98, 240
— monomolekulare, Viskositätsmessungen als Untersuchungsmethode, Nasini u. a. R. 98, 96
— Optische Eigenschaften des Cr in sehr dünnen Schichten, Perrot. R. 99, 320
— Sekundäremission aufgedampfter Erdalkalimetallschichten, Görlich. R. 99, 114
— s. a. Kunststoffolien
Filter und die Adsorption von Eisenphenanthrolin und Eisendipyridol, Asmus. R. 98, 97
— s. a. Schwebstoff-Filter
Filtermedien, Beziehungen zwischen Porengrößen und Keimdichtigkeit, Hoek. R. 98, 111
Filtration: Indirekte Methoden bei Filterhilfsmitteln, Brieghel-Müller. O. 99, 293
— s. a. Elektro-Filtration
Flockung, unregelmäßige, kolloider Lösungen durch Elektrolyte, Sata u. a. R. 98, 96
Flüssigkeiten, Mechanik, besonders Hämodynamik: Strömen in Röhren, Müller. R. 99, 226
— Struktur in der Kapillarschicht, Rădulescu. O. 98, 34
— und Kristalle, chemische Morphologie, Weygand. B. 98, 245
Formsand, verdichteter, physikalische Prüfung, unter Berücksichtigung der spezifischen Verdichtbarkeit, Reitmeister. R. 99, 221
Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, die aus einer Komponente bestehen. Aufklärung der Prozesse der Metallkeramik und Oxydkeramik. (Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.) Hüttig. O. 98, 6, 263
Frost, Ausnützung in der alten Papiermacherei, Schulte. R. 98, 106
— Einflüsse auf Halbstoffe und Papier, Brecht u. a. R. 98, 106
Frostschiebung im Boden und der neuzeitliche Straßenbau, Schmid. R. 99, 223
Fucus-Ei, Wirkung einseitigen ultravioletten Lichtes auf die Entwicklung, Whitaker. R. 98, 370
Füllmittel, aktive und inaktive, in makromolekularen Stoffen, Ueberreiter u. a. R. 99, 120
Fußbodenpflegemittel, Prüfung auf Glanzerzeugung und Rutschfestigkeit, Gehm u. a. R. 98, 111
Futtermittel Zellstoff, Edin. R. 99, 325

Gasanalyse, Bayer. B. 98, 114
Gasausscheidung in Alkalihalogenidkristallen, Mellwo. R. 99, 321
Gase, Adsorption durch aktive Kohle von kleinsten bis zu höchsten Drucken, v. Antropoff. R. 98,240
— Adsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken: Mathematische Analyse der Gleichungen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption. Ableitung und physikalische Diskussion der Gleichungen der idealen Adsorption, v. Antropoff. O. 98, 249; 99, 35, 240
— Diffusion in festen Körpern (Fe_2O_3 und Fe_2O_3-Al_2O_3), Graue u. a. R. 99, 114
— hochverdichtete, und Flüssigkeiten, Kerr-Effekt und molekularer Ordnungszustand, Kuß u. a. R. 99, 320
— Messung ihrer Diffusion durch Folien mit einer einfachen Apparatur, Müller. R. 99, 114
— Messungen der van der Waals'schen Adsorption an Glasplatten, van Itterbeek u. a. R. 98, 95
Gefrierindustrie, Aufbau der deutschen, Handbuch der Tiefkühlwirtschaft, Mosolff. B. 99, 232
Gehirn s. Hirn
Geiseltalfunde, Photographie im Dienste paläohistologischer Untersuchungen, Weigelt. R. 98, 241
Gelatine-Farbstoffphosphore, Leitfähigkeit, Gombay. O. 99, 28
Gelatine-Methylzellulosemischungen, nichtisotherme Gel—Sol—Gel-Umwandlung, Heller. R. 98, 96
Gelatine, technische, Konservierung, Henk. R. 99, 324
— Verbindung mit Säuren und Basen, Friedman u. a. R. 99, 218
Gel—Sol—Gel-Umwandlung, nichtisotherme, von Gelatine-Methylzellulose-Mischungen, Heller. R. 98, 96
Gerbstoffe, synthetische, neuere, Stather u. a. R. 99, 120
Gelstruktur künstlicher Fasern aus regenerierter Zellulose, Hubert, Matthes und Weisbrod. O. 98, 173
Gerbbeizen, enzymatische, Analyse, Vlček u. a. R. 99, 223
Gerbung, mineralische, Theorie, Elöd, Schachowskoy und de Ch. Meyer. O. 98, 341
Germanium, Chemie, besonders Beziehungen zu seinen Nachbarelementen, Schwarz. R. 98, 368
Gestalt, Pinder u. a. Gestalt und Geschichte, Schumann. B. 99, 231
Gesundheit und Wetter, Düll. B. 98, 246
Getreide, elektrische Grenzflächenstörungen, Neda. R. 99, 225
— plasmatische Untersuchungen an dürreempfindlichen und -resistenten Sorten, Schmidt u. a. R. 99, 226

Getreidestroh als Rohstoff zur Herstellung von Papier- und Kunstfaserzellstoffen, Jayme u. a. B. **98**, 247
Gewebe, pflanzliche lebende, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, Paech. R. **99**, 225
— und Zelle der pflanzlichen Organismen, Küster. R. **99**, 116
Gewebeoberflächen, Verhalten von Wassertropfen, Jaumann. R. **98**, 243
Gewitter und Wolken, Kähler. B. **98**, 245
Gewitterwolken, Elektrizitätsverteilung, Simpson u. a. R. **98**, 372
Giftwirkung von Schwermetallen auf Protoplasma, Seifriz u. a. R. **98**, 99
Gitterphysik, angewandte, Kleber. B. **98**, 375
Glas, Eisblumierung, Freytag. R. **99**, 323
— geschmolzenes, Messung der Oberflächenspannung nach einem veränderten Zylindereintauchverfahren. R. **99**, 115
— Poliervorgang, Schulz. R. **98**, 242
— reflexionsvermindernde Schichten, Smakula. R. **99**, 120
— Ritzvorgang und molekulare Festigkeit, Smekal. R. **99**, 323
— Theorie des Ritzens, Madelung. R. **99**, 323
— s. a. Sicherheits-Glas
Gläser, Diffusion von He, Smith u. a. R. **98**, 242
— Grundvorgang des Polierens, Klemm u. a. R. **98**, 97
— optische, Reflexionsverminderung an Grenzflächen zwischen durchsichtigen Körpern, Smakula. R. **98**, 242
— s. a. Email-Gläser
Glasmacher und -forscher zur Barockzeit Johann Kunkel, Ganzenmüller. R. **98**, 104
Glasoberflächen, chemische Verfahren zur Erhöhung ihrer Transparenz, Jones u. a. R. **98**, 242
Glasstruktur, Röntgen-Diffraktions-Untersuchung, Warren. R. **98**, 104
Glasuren, Erweichungspunkt, Watts. R. **99**, 324
— Farb- und Leimlösungen, Meßgeräte für Bestimmung der Dickflüssigkeit, Winkelmann. R. **99**, 115
— Polieren von Kratzern, Singer. R. **98**, 242
Gleichgewicht, s. Membran-Gleichgewicht
Gleitführungen aus Preßstoff, Verschleiß und Reibung, Opitz u. a. R. **99**, 230
Globin normaler Personen und nichtfiebernder Kranker, Bálint u. a. R. **99**, 116
Glukose als Diuretikum, Kamei. R. **99**, 225
β-Glukosidasen, chromatische Trennbarkeit, Zechmeister u. a. R. **99**, 222
Glyzerin, synthetisches, Kleinert. R. **98**, 108
Golderze, aderförmige, Theorie ihrer Bildung, Zviagincer u. a. R. **99**, 322
Grenzflächenfilm Wasser/Öl, Häminkatalyse, Haurowitz u. a. R. **99**, 217
Grenzflächenstörungen, elektrische, Neda. R. **99**, 225
Gummi, Wasseraufnahme und allgemeines über Quellung, Veith. O. **98**, 52

Halogene und Halogensalze, zellmorphologische Wirkungen auf Pflanzenzellen, Sinotô u. a. R. **98**, 370
Hämatiterz, gebändertes, in Indien, Bildung, Dunn. R. **98**, 241
Häminkatalyse im Grenzflächenfilm Wasser/Öl, Haurowitz u. a. R. **99**, 217
Hämolyse in Beziehung zur photodynamisch induzierten Kationenpermeabilität, Davson u. a. R. **98**, 372
— photodynamische, Quantenerfordernis, Blum u. a. R. **98**, 372
Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, Chemie, Vogel. R. **99**, 230
— und Melaminkondensationsprodukte, Bestimmung des freien Formaldehyds und Ammoniaks, Gaertner. R. **99**, 229
Härtebestimmung von Anstrichen, Ritzgerät, Niesen. R. **99**, 222
Harze. Chemische Untersuchung von Harnstoff-Überziehharzen, Levenson u. a. R. **98**, 373
— s. a. Alkydharze; Kunst-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze; Polymerisat-Harze
Haut, Permeabilität für gasförmiges CO_2 und gelösten O_2, Beck. R. **99**, 224
Hefe, experimentelle Mutationsauslösung durch chemische Stoffe, Bauch. R. **99**, 322
— s. a. Preßhefe
Hefedipeptidase, Abtrennung eines coenzymartigen Faktors, Schneider. R. **99**, 117
Helium, Diffusion durch verschiedene Gläser, Smith u. a. R. **98**, 242
Heyden, Jahrbuch 1940. B. **98**, 247
Hirnerschütterung und Thixotropie, Hallervorden. R. **98**, 369
Histamin, Beziehung zwischen den atmosphärischen Ionen und seiner Wirkung auf die Leukozythen des Kaninchens, Sato. R. **98**, 98
— Einfluß auf den Austausch zwischen Blut und Geweben, Nakata. R. **98**, 98
Histologie s. Pflanzen-Histologie
Histologische Silberschwärzung, Theorie, Seki. R. **98**, 243
Hochpolymere. Lösungszustand: Aktivität von Lösungsmitteln gegenüber Azetyl- und Nitrozellulose sowie deren Gemischen, Takei. O. **98**, 312
— Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und strömender Lösungen, Kiessig. O. **98**, 213
— Stoffe und die Diffusion von Gasen, Müller. R. **99**, 114
— Viskosität und Molekulargewicht. Bemerkung zu dem Aufsatz von K. H. Meyer, Staudinger. O. **98**, 330
— (Zellulose und Polystyrol), Einfluß des Mahlvorganges auf ihre Eigenschaften und Wesen seiner Wirkung, Heß, Steurer und Fromm. O. **98**, 148, 290
Hochverdünnte potenzierte Substanzen, physikalische Wirkungen, Heintz. R. **99**, 219. Druckrey u. a. R. **99**, 228
Hohlkörper, Fertigung aus Preßstoff, Weprek. R. **98**, 112
Holz. Bau verholzter Membranen und Verhalten in flüssigem HF, Rüdiger. R. **98**, 243
— Ursachen der anisotropen Schwindung, Frey-Wyssling. R. **99**, 225
Holzimprägnierung, Nowak. R. **99**, 229
— mit Kunstharz. R. **99**, 326

Homogenkinetik, Skrabal. B. **98**, 374
Horn, s. Kunst-Horn
Humus und Humusdüngung, Scheffer. B. **98**, 246
Hydratzellulose, Umwandlung in natürliche Zellulose, Kubo. R. **98**, 105
Hydriergeschwindigkeit in Beziehung zur Teilchengröße von Katalysatoren aus Pd oder Pt und einem Hochpolymeren, Rampino u. a. R. **99**, 321
Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren, Schröter. R. **99**, 217
Hydrierungsaktivität von Nickel-Kupfer-Mischkatalysatoren, Rienäcker u. a. R. **99**, 114
Hydrotrope Substanzen, Einfluß auf die Kolloideigenschaften des Serums, Wunderly. O. **98**, 76
Hygroskopie der Braunkohle im Temperaturbereich zwischen Trocknung und Schwelung, Rammler u. a. R. **99**, 221
Hypokotyl von Helianthus annuus, Einfluß der Verwundung auf die Potentialverteilung, Kinoshita. R. **98**, 370

Impf- und Spontantumoren, therapeutische Beeinflussung durch Behandlung mit unipolar negativ hochionisierter Luft, Küster u. a. R. **99**, 224
Impfstoff. Entwicklung des Riemser Adsorbatimpfstoffes gegen Maul- und Klauenseuche und seine Herstellung, Waldmann u. a. R. **98**, 100
Indien, Bildung des gebänderten Hämatiterzes, Dunn. R. **98**, 241
Infraroteffekt, photographischer, von Ag_2S, Schmieschek. R. **99**, 228
Infusorien. Verschiebung der Kardinal- und Grenzpunkte der äußeren Lebensbedingungen, v. Lehotzky. R. **98**, 370
Injektionen von Tusche, Einfluß des p_H auf die Phagozytose, Wasizu u. a. R. **98**, 99
Insektenviren, Spreitungsversuche, Bergold und Brill. O. **99**, 1
— Ultrazentrifugenversuche, Bergold und Hengstenberg. O. **98**, 304
Interstellare Linienabsorption, ten Bruggencate. R. **99**, 115
Interzellularen s. Mesophyll-Interzellularen
Interzellulartheorie und -pathologie, die zwischenzellige Organisation, Huzella. B. **98**, 116
Invertseifen, Kuhn u. a. R. **99**, 325
Ionen s. Luftionen
Ioneneintritt in die lebende Zelle, Brooks. R. **98**, 371
Ionengewichte, Bestimmung nach der Dialysiermethode, v. Kiß u. a. R. **98**, 373
Ionenpermeabilität. Relative Wirkungen des Umgebungswechsels auf die Permeabilität der Erythrozytenmembran für Na und K, Davson. R. **98**, 372
Ionenverteilung, radioaktive, in Protoplasmagranula, Mullius. R. **98**, 371
Isolierlacke, elektrische Prüfung, Pfestorf. R. **98**, 113

Jahrbuch Heyden 1940. B. **98**, 247

Kabel- und Leitungsindustrie, Verwendung von Kunststoffen, Nowack. R. **99**, 230
Kalium, schweres, Zunahme im Plasma, Lasnitzki und Brever. R. **98**, 369
Kalk—Kieselsäure—Tonerde—Wasser, Reaktionsprodukte, Strätling u. a. R. **99**, 219
Kalksedimente, Bildung von Phosphaten, Rivière. R. **98**, 241
Kälteresistenz von Pflanzenzellen, Jensen. R. **99**, 119
Kalziumhydrosilikate, Bildung aus CaO und SiO_2-Gel bei 300° und 350° und hohen Drucken, Jander u. a. R. **99**, 219
Kaolin, gebrannter, und Kalk, Reaktion in wässeriger Lösung: Aktivierung. Reaktionsprodukte des Systems Kalk—Kieselsäure—Tonerde—Wasser, Strätling u. a. R. **99**, 219
Kapillaraktivität der Lösungen von Seifengemischen und Beziehungen zur Adsorption, Mikumo. R. **98**, 109
Kapillaritätskonstante, Bestimmung mit der Mohr'schen Waage, Tragger. R. **99**, 115
Kapillarschicht von Flüssigkeiten, Struktur, Rådulescu. O. **98**, 34
Kappenplasmolyse bei Allium Cepa, Ätiologie und protoplasmatische Anatomie, Houska. R. **98**, 370
Karboxylgruppen, Bestimmung in Zellulose, Zellulosederivaten und anderen Polyosen, Weber. R. **99**, 220
Kasein im gemischten Dispersionsmittel, Jirgensons. O. **99**, 89, 314
— Strömungsoptische und viskosimetrische Untersuchungen über seinen Lösungszustand, Nitschmann u. a. R. **98**, 97
Katalysatoren aus Pd oder Pt und einem Hochpolymeren, Herstellung und Verhältnis zwischen Teilchengröße und Hydriergeschwindigkeit, Rampino u. a. R. **99**, 321
— Einfluß auf die Zersetzung von Peroxyd- und Persalzlösungen, Henk. R. **98**, 97, 373
— nach Raney für Hydrierungen, Schröter. R. **99**, 217
Katalyse durch Hämin im Grenzflächenfilm Wasser/Öl, Haurowitz u. a. R. **99**, 217
— Handbuch, Schwab. Biokatalyse, Ellioth u. a. B. **98**, 374
— Hydrierungsaktivität von Nickel-Kupfer-Mischkatalysatoren, Rienäcker u. a. R. **99**, 114
Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Solteilchen in Abhängigkeit vom Redoxpotential des flüssigen Mediums. R. **99**, 115
Kautschuk, zulässige Höchstmenge der Alterungsbeschleuniger, Stephens. R. **99**, 326
Kautschukabkömmlinge als Kunststoffe, Houwink. R. **98**, 374
Kautschukvulkanisate, Einfluß der chemischen Zusammensetzung des $MgCO_3$-Füllstoffes auf ihre Transparenz, Birby u. a. R. **99**, 326
Kautschukwiedergewinnung, Entwicklung, Essex. R. **98**, 373
Keimwurzeln von Helianthus annuus, induzierter Phototropismus, Steinke. R. **99**, 225
Kelheimer Forschungstagung. O. **98**, 129
Keramik. Aufklärung der Prozesse der Metall- und Oxydkeramik, Hüttig. O. **98**, 6, 263
— s. a. Metall-Keramik
Keramische Industrie, Trocknungsprobleme, Rüb. R. **99**, 325
— Werkstoffe, Struktur, Büssem. R. **99**, 323
Keratine s. Faser-Keratine

Kernwanderungs-Geschwindigkeit bei Pilzen, Gäumann. R. **98**, 99
Kerr-Effekt und molekularer Ordnungszustand in hochverdichteten Gasen und Flüssigkeiten, Kuß u. a. R. **99**, 320
Kieselgallen, Entstehung, Solle. R. **99**, 223
Kieselsäure-Bestimmung, Gotô. R. **99**, 115
Kieselsäure, Reaktionsaktivierung durch Vorbehandlung mit O, Hedvall. R. **99**, 217
Kieselsäuresynthese und Anwendung in der analytischen Chemie, Fuchshuber. R. **99**, 321
Kieselsäureverbindungen, organische, Holzapfel. R. **99**, 228
Kinetik s. Homogen-Kinetik
Koagulation lyophiler Sole durch organische Stoffe und Salze, Jirgensons. O. **99**, 89, 314
Kobaltitriasparginate, isomere, Eigenschaften und Konfiguration. Gelatinierende Kobaltikomplexe, Lifschitz u. a. R. **99**, 221
Kohlenwasserstoffe, aromatische. Polyzyklische Systeme, Clar. B. **98**, 244
Kollodiummembranen, Struktur und elektrisches Verhalten, Söllner u. a. R. **98**, 97
Kolloidchemie, organische, Staudinger. B. **99**, 121
Kolloid-Fibel für Mediziner, Liesegang. B. **99**, 123
Kolloide Lösungen, unregelmäßige Reihe der Elektrolytflockung, Sata u. a. R. **98**, 96
Kondensation und Sublimation des Wasserdampfes bei tiefen Temperaturen, Regener. R. **98**, 368
Kondensationspolymerisation und Ringschluß, Carother's Arbeiten. Vom Ringschluß bis zur Nylonfaser, Scheele. S. R. **98**, 222
Kondensationskunststoffe aus Melamin und Formaldehyd, Köhler. R. **98**, 112
Konservierung technischer Gelatine, Henk. R. **99**, 324
Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität: Bedeutung des viskosimetrischen „Gestrecktheitsfaktors", Bredée und de Booys. O. **99**, 171
„Kosmische" Rhythmen beim Menschen, Rudder. B. **98**, 246
Krebs, Medizin und Chemie: Geschlechtlichkeiten und ihre Auswirkung, Truttwin. B. **98**, 248
Kreislaufforschung, Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft, Koch. B. **98**, 248
Kristall, Adsorption auf Grenzflächen mit der Lösung, Rigterink u. a. R. **98**, 368
Kristalle. Angewandte Gitterphysik, Kleber. B. **98**, 375
— Anwendung der Gibbs-Thomsen'schen Gleichung, Balarew. O. **98**, 43
— Ausscheidung von Gasen in Alkalihalogenidkristallen, Mellwo. R. **99**, 321
— Sichtbarmachung molekularer Rauhigkeiten an gegen die Gitterebene geneigt verlaufenden Kristallkanten im Universal-Elektronenmikroskop, v. Ardenne. R. **98**, 368
— und Flüssigkeiten, chemische Morphologie, Weygand. B. **98**, 245
— s. a. Einkristalle
Kristallisationserscheinungen und elektrische Leitfähigkeit in bei tiefen Temperaturen niedergeschlagenen dünnen Schichten, Armi. R. **98**, 240
Kristallisieren und Schmelzen vom Standpunkt der Theorie der Verwachsungskonglomerate bei den Realkristallsystemen, Balarew. O. **99**, 157
Kristallographie des Hydrates $WO_3 \cdot 2\,H_2O$, Buchholz. R. **99**, 218
Kunkel, Johann, ein Glasmacher und -forscher zur Barockzeit, Ganzenmüller. R. **98**, 104
Kunstblut, Liesegang u. a. R. **99**, 322
Kunstfaser- und Papierzellstoffe aus Getreidestroh, Jayme u. a. B. **98**, 247
Kunstharz für Holzimprägnierung. R. **99**, 326
Kunstharz-Preßstoffe, warm gepreßte, Prüfung auf Aushärtung, Nitsche u. a. R. **98**, 112
Kunstharz zur Leimung von Papier, Entwicklung, Dreher. R. **98**, 112
Kunstharze, gepreßte, Scherfestigkeit, Delmonte. R. **98**, 373
— Wasseraufnahme und Quellung, Vieweg u. a. R. **99**, 120
— s. a. Phenol-Kunstharze
Kunstharzlackierung für Lackdrähte, Entwicklung, Spitzer. R. **98**, 113
Kunstharzpreßmassen, Technik des Spritzpressens, Hahn. R. **98**, 113
Kunsthorn, technische Herstellung, Lück. R. **98**, 113
Kunstleder. Faserkunstleder-Herstellung im Hinblick auf Mindestgütebedingungen und praktische Verarbeitung, Dietmann. R. **98**, 113
— s. a. Lederaustauschwerkstoffe
Kunststoffe, Arten, Eigenschaften, Verwendung, Krause. B. **99**, 233
— aus Kautschukabkömmlingen, Houwink. R. **98**, 374
— Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit, Nitsche u. a. R. **99**, 230
— hochpolymere, in der Kabel- und Leitungsindustrie, Nowack. R. **99**, 230
— im Schiff- und Schiffsmaschinenbau, Vierhaus. R. **98**, 113
— mechanisches Verhalten bei tiefen Temperaturen und dessen Abhängigkeit von Herstellung und Vorbehandlung, Röhrs u. a. R. **99**, 229
— Vinidur und Oppanol als Austauschstoffe für korrosionsfeste Metalle, Krannich. R. **98**, 113
— s. a. Kondensations-Kunststoffe; Panplast; Phenole; Polyvinylchlorid; Preßstoffe; Spritzstoffe
Kunststoffolien an Stelle von Metallfolien, Beck. R. **98**, 113
Kunststoffplatten im Dampfkalorimeter, Messungen der Temperaturleitzahl, Vieweg u. a. R. **99**, 120
Kunststoffrohre mit mehreren Kanälen in einem elektrischen Installationssystem mit blanken Leitern, Wandel. R. **99**, 120
Kunststoffverarbeitung durch Elektrowärme, Richter. R. **98**, 113
Kupfer, Anstrich mit Ölfarben. Peters u. a. R. **99**, 229
Kupfer—Silber—Gold-System, Ausscheidungsvorgänge, Masing. R. **99**, 228
Kutikula von Insekten als asymmetrische Membran, Hurst. R. **99**, 227

für die Identität von Bindungsarten in solchen Systemen erblickt werden. Dies konnte z. B. beim Vergleich der Lichtabsorptionskurven von Chrom-Tripeptid einerseits und Chrom-Glykokoll andererseits gezeigt werden.

3. Die von den Verfassern vorgenommenen Berechnungen für die Ansätze der früheren Versuche stehen im Gegensatz zu den Ausführungen von A. Küntzel mit dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial in keinem Widerspruch.

4. Da die Vorgänge beim Gerben von Gelatine bzw. Kollagen sich hauptsächlich in den amorphen Anteilen derselben abspielen dürften, sind die Verfasser der Ansicht, daß eine einheitliche, formelmäßige Deutung der Gerbungsreaktionen den tatsächlichen Verhältnissen kaum entsprechen kann.

5. Einige Einwände von A. Küntzel gegen die früheren Mitteilungen der Verfasser werden besprochen.

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie der Fa. Gebr. Haake, Medingen-Dresden.

Rheometrie und Kolloidik des Systems Natriumzelluloseglykolat—Wasser.

Von F. Höppler (Dresden). (Eingegangen am 20. Februar 1942.)

Natriumzelluloseglykolat (wasserlösliche Zellulose) hat seit etwa vier Jahren als Austauschstoff gegenüber hochpolymeren Naturprodukten wie Agar, Tragant, Karragheen, Johannisbrotkernmehl usw. mit größtem Erfolg in den einschlägigen Industriezweigen Eingang gefunden. Über Chemismus, Darstellung, chemische Technologie, Anwendung und kriegswirtschaftliche Bedeutung dieser Verbindung wurde vom Verf. bereits an anderer Stelle[1]) ausführlich berichtet. Es handelt sich um das Natriumsalz einer Äthersäure der Zellulose, der Zelluloseglykolsäure, die man durch Einwirkung von monochloressigsaurem Natrium auf Natronzellulose erhält. Unter Auffassung der Alkalizellulose als Alkoholat verläuft die Reaktion wie folgt:

$$C_6H_9O_4O \cdot Na + Cl \cdot CH_2 \cdot COONa = C_6H_9O_4O \cdot CH_2 \cdot COONa + NaCl.$$

Das Natriumzelluloseglykolat bildet mit kaltem Wasser in niedrigen Konzentrationen (1—3 Proz.) hochviskose Lösungen, in höheren Konzentrationen (10 Proz.) äußerst elastische Gele.

Im allgemeinen begnügte sich bisher der Praktiker mit einer Wertbestimmung dieser Präparate durch Messung der „Viskosität" einer (meist 2 proz.) wässerigen Lösung, die in üblichen Viskosimetern (Kapillar- oder Höppler-Viskosimeter) durchgeführt wurde. Auf die Wertlosigkeit derartiger Viskositätsbestimmungen[1]) hat Verf. schon wiederholt hingewiesen, da nur das rheologische Verhalten des Systems Natriumzelluloseglykolat-Wasser im Sol- oder Gelzustand (Aufnahme von Fließkurven bzw. Bestimmung der Quasiviskosität) einen solchen Stoff genügend charakterisiert.

[1]) F. Höppler, Chem.-Ztg. **66**, 160 (1942).

Die Aufnahme derartiger Fließkurven und die Messung weiterer in dieser Arbeit mitgeteilter Materialeigenschaften erfolgte mit einem neuerdings vom Verf. entwickelten Instrument, dem Rheo-Viskometer nach Höppler (Fig. 1), welches an dieser Stelle erstmals beschrieben werden soll.

Meßapparatur.

Am Ende eines im indifferenten Gleichgewicht befindlichen, in Kugellagern besonderer Konstruktion spielenden Waagebalkens (*A*) ist eine Kugel aufgehängt, welche, ähnlich wie beim Höppler-Viskosimeter, durch die Wandung des, mit dem zu messenden Material gefüllten, Hohlzylinders (*B*) exzentrisch geführt wird. Die auf die Waagschale (*C*) aufgelegten Gewichte (*D*) entsprechen der auf den Versuchsstoff wirkenden Schubspannung τ in einem Meßbereich von 10 bis 200 g/cm². Während der Messung durchströmt der Stoff laminar den Sichelspalt zwischen Kugel und Hohlzylinder. An einer 30 mm langen, in 0,1 mm geteilten Skala (*E*) wird der Weg *s* der Kugel parallaxenfrei mittels der aplanatischen Lupe (*F*) verfolgt und die Meßzeit *t* mit einer Stoppuhr bestimmt. Der Quotient s/t entspricht der mittleren Fließgeschwindigkeit v bei der jeweils angewendeten Schubspannung τ. Quasiviskos und quasiplastisch fließende (strukturviskose) Stoffe werden durch diese v/τ-Funktion als Fließkurve gekennzeichnet, bzw. wird ihr viskosimetrisches Verhalten als Quasiviskosität η_Q angegeben. Durch fünf auswechselbare Meßbehälter, von denen je zwei zu gleicher Zeit temperiert werden können, wird ein Viskositäts- bzw. Quasiviskositäts-Meßbereich von 0,5 bis 6000000 cP bei Meßzeiten von 6 bis 300″ über-

deckt. Die Meßtemperatur wird automatisch mit einem Ultra-Thermostat nach Höppler ($\pm 0{,}01^0$) oder einem ähnlichen Durchflußverfahren konstant gehalten und an einem Thermometer (*H*) mit Lupenablesung auf $0{,}01^0$ in einem Temperaturbereich von -60 bis $+100^0$ genau festgestellt. Der Auftrieb, den die Kugel im Versuchsstoff erfährt, wird durch entsprechendes Einstellen des Laufgewichtes (*G*) auf einer Dichteskala kompensiert. Die Rückbewegung der Kugel in die Anfangsstellung wird mit dem Exzenter (*I*) bewirkt und gestattet eine beliebige Wiederholung der Messung. Die Meßgenauigkeit beträgt 0,1 bis 0,5 Proz.

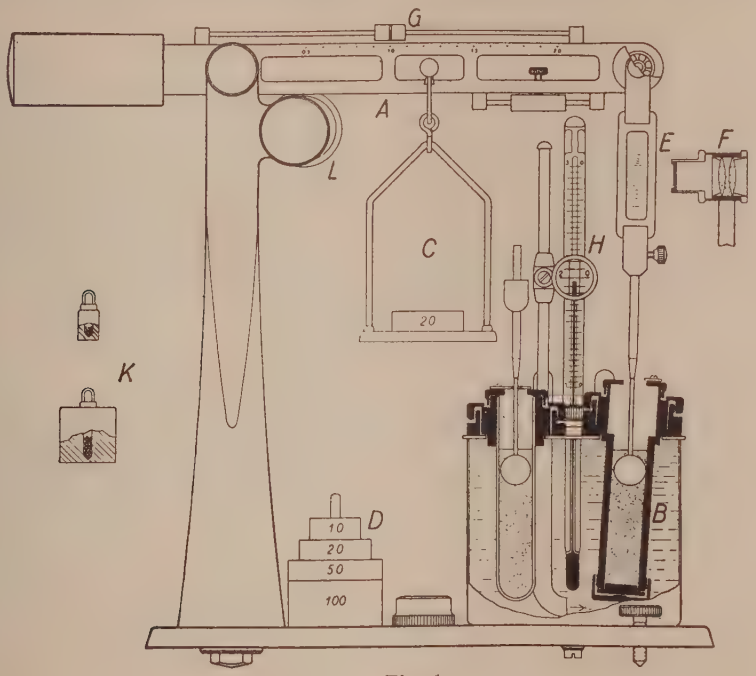

Fig. 1

Die Messung (Viskositätsbestimmung) reinfließender (reinviskoser) Stoffe wird mit entsprechend tarierten Gewichten (*K*) durchgeführt, die von der Stoppuhr angezeigten Sekunden ergeben dann mit den Dezimalfaktoren

0,1—1—10—100—1000—10000

multipliziert, direkt die absolute Viskosität des Versuchsstoffes in Centipoise (cP). Der Beobachter ist bezüglich der Vorbereitungen zur Messung nicht an das Instrument selbst gebunden. Eine beliebige Anzahl Meßbehälter (einschließlich der Kugelstäbe) werden an verschiedenen Orten des Betriebes gefüllt und im Laboratorium lediglich zur Messung in das Instrument eingesetzt. In gleicher Weise kann der Versuchsstoff außerhalb des Instrumentes in den Meßbehältern thermisch oder mechanisch vorbehandelt und gealtert werden, bzw. ist es möglich, den Meßbehälter selbst als Reaktionsgefäß zu benutzen. Meßbehälter und Kugelstäbe bestehen aus Jenaer Geräteglas 20 oder aus Bronze und V2A-Stahl.

Das Instrument wurde in erster Linie für einen wissenschaftlichen Vorstoß in das festflüssige Übergangsgebiet der Materie entwickelt, es lassen sich folgende Materialkonstanten und rheologische Erscheinungen im CGS-System messen: Viskosität η, Quasiviskosität η_Q, Plastizität, Fließpunkt, Fließkurvenform v/τ, Thixotropie, Rheopexie, Dilatanz usw. Es soll jedoch nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, daß die bei heterogenen Stoffen erzielten Meßergebnisse, trotz Angabe der Beiwerte im CGS-System, durchaus nicht als absolute Festwerte angesprochen werden dürfen. Diese sind vielmehr nach wie vor von den Apparatdimensionen abhängig, ein ideales Absolutviskosimeter für heterogene Systeme gibt es bis heute noch nicht. Die v/τ-Funktion ist in jedem Falle von den geometrischen Abmessungen des Meßinstrumentes abhängig, ganz gleich, ob ein Kapillarviskosimeter (verschiedene Durchmesser und Längen der Kapillaren), ein Rotationsviskosimeter (verschiedene

Öle, Einfluß der Bleicherden und Aktivkohlen. Bewertung, Paleni. R. **98**, 107
— s. a. Leinöl
Olefine und Paraffine. Physikalische Daten von 1-Olefinen und n-Paraffinen, Schmidt u. a. R. **98**, 108
Ölemulsionen und Wuchsstoffe in ihrer praktischen Bedeutung für Pfropfrebenbau und Stecklingsvermehrung, Bosian. R. **99**, 325
Ölfarben als Anstrich für Kupfer, Peters u. a. R. **99**, 229
Opalglas, Kreidl u. a. R. **99**, 323
Optik der Stärkekörner, Frey-Wyssling. R. **99**, 226
— gekreuzter Feinbausysteme und Zellwandstrekkung, Frey-Wyssling. R. **98**, 101
Optisch-magnetische Eigenschaften ferromagnetischer Suspensionen, Elmore. R. **99**, 321
Optische Anisotropie und Feinbau von Chromatin und Chromosomen, Schmidt. R. **98**, 369
— Eigenschaften von Cr in sehr dünnen Schichten, Perrot. R. **99**, 320
Organische Stoffe, Beziehung zwischen Struktur und Fähigkeit zu unterkühlen, Danilov. R. **99**, 321
Orthopädische Apparate aus Panplast, Boxler. R. **98**, 113
Orthowasserstoff und Para-, Unterschied der Adsorptionswärmen, Cremer. R. **98**, 95
Osmotischer Druck, Bedeutung und Berechnung, Fredenhagen. O. **99**, 277
Ovalbumin und Abbauprodukte, untersucht durch Fällungstitration, Jirgensons. O. **98**, 70
Oxybenzole, chromatographische Bestimmung, Bielenberg u. a. R. **99**, 221

Paläohistologische Untersuchungen der Geiseltalfunde mit Hilfe der Photographie, Weigelt. R. **98**, 241
Panplast, ein Kunststoff für orthopädische Zwecke, Boxler. R. **98**, 113
Papier, Adsorptionswärme von Wasser, Houtz u. a. R. **98**, 107
— Beschreiben mit Tinte, Brecht u. a. R. **98**, 106
— Einfluß der Zugabe von Farbstoffen auf die Festigkeit, Wünschmann. R. **98**, 373
— Leimung mit Kunstharz, Dreher. R. **98**, 112
— Luftkonditionierung kontrolliert sein Verhalten, Shaw. R. **98**, 106
— Neue Methode des Weißfärbens, Skark. R. **98**, 107
— trockenes Bestreichen, Pullman. R. **99**, 229
— und Halbstoffe, Einflüsse des Frostes, Brecht u. a. R. **98**, 106
Papier- und Kunstfaserzellstoffe aus Getreidestroh, Jayme u. a. B. **98**, 247
Papier- und Zellstoffabriken, Auftreten von Schleim, Monnberg. R. **99**, 229
Papier, Verhalten bei der Fabrikation, Shaw. R. **98**, 106
— s. a. Pergament-Papier
Papiermacherei, alte, Ausnützung des Frostes, Schulte. R. **98**, 106
Paracelsus, Theophrast von Hohenheim, Lejeune. B. **98**, 247
Paraffine, synthetische, zur Fettsäureherstellung, Martin. R. **98**, 110
— und Vaseline, Ultraviolettspektren, Vellinger u. a. R. **98**, 108
Patentbesprechungen: Hochveredlung von Textilgut im Spiegel des Patentschrifttums der letzten fünf Jahre, Götte. **99**, 123
— Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas, Krzcil. **98**, 117, 376
Peptidasen: Abtrennung eines coenzymartigen Faktors der Hefedipeptidase, Schneider. R. **99**, 117
— des Blutserums, Maschmann. R. **99**, 117
— Mangan- und Kobaltaktivierung der Dipeptidasen, Bamann u. a. R. **99**, 116
Pergamentpapier, Untersuchung, Schwarz u. a. R. **99**, 324
Periodische Niederschläge von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine, Zerstörung durch Strahlungen bei der Metallkorrosion, Mikhalev u. a. R. **99**, 115
Permeabilität der Haut für gasförmiges CO_2 und gelösten O_2, Beck. R. **99**, 224
— der Kapillaren bei Rheumatikern und therapeutische Versuche, Kaether u. a. R. **99**, 224
— photodynamisch induzierte, der Kationen und Beziehung zur Hämolyse, Davson u. a. R. **98**, 372
— selektive, des Protoplasmas, Lepeschkin. R. **98**, 102
— s. a. Ionen-Permeabilität
Permeabilitätsproblem und Aufnahme saurer Farbstoffe durch die lebende pflanzliche Zelle, Drawert. R. **98**, 98
Peroxyd- und Persalzlösungen, Einfluß von Katalysatoren auf die Zersetzung, Henk. R. **98**, 97, 373
Pflanze, Einfluß von Äthylen auf ihre Lebensvorgänge, Hohenstatter. R. **99**, 227
— Reifeteilung und Kohlehydratspiegel, Wiebalck. R. **99**, 117
Pflanzen, Altern und Narkose, Paech. R. **99**, 225
— Einwirkung schneller Neutronen, Nishina u. a. R. **98**, 101
Pflanzenhistologie, Schnellfärbeverfahren, Mc Lean u. a. R. **99**, 326
Pflanzenzellen, Kälteresistenz, Jensen. R. **99**, 119
— zellmorphologische Wirkungen von Halogenen und Hallogensalzen, Sinotô u. a. R. **98**, 370
Pflanzliche Organismen, Zelle und Gewebe, Küster. R. **99**, 116
Pfropfrebenbau und Stecklingsvermehrung, praktische Bedeutung von Ölemulsionen und Wuchsstoffen, Bosian. R. **99**, 325
Phagen, Phagenvorstufen und das bakterielle Substrat, Wirkung von Schallschwingungen, Krueger u. a. R. **98**, 99
— s. a. Bakteriophagen
Phagozytose, Einfluß des p_H von Tusche-Injektionen, Wasizu u. a. R. **98**, 99
Phenol, freies, in Phenol-Kunstharzen, Bestimmung, Redfarn. R. **98**, 373
Phenol-Formaldehyd-Harze: Härtungsreaktionen paraständiger Methylolgruppen. Oxydo-Reduktionsvorgänge beim Erhitzen polymerer Chinonmethide, Hultsch. R. **98**, 373, 374
Phenolharze, reaktive, und Phenolharzabwandlungen, Greth. R. **99**, 230
Phenolkunstharze, Bestimmung des freien Phenols, Redfarn. R. **98**, 373
Phosphate der Kalksedimente, Bildung, Rivière. R. **98**, 241
Phosphore s. Gelatine-Farbstoff-Phosphore

Photographie im Dienste der paläohistologischen Untersuchungen der Geiseltalfunde, Weigelt. R. 98, 241
— Reduktion von Ag durch Hydrochinon und p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung, James. R. 99, 324
— s. a. Bild, Entwicklung
Photographische Schichten, Messungen von Körnigkeit und Auflösungsvermögen, Raudenbusch. R. 99, 120
— Umkehr mit Röntgenstrahlen, Baltzer u. a. R. 98, 242
Photographischer Infraroteffekt von Silbersulfid, Schmieschek. R. 99, 228
Phototropismus, induzierter, bei Keimwurzeln, Steinke. R. 99, 225
Physik, chemische, Hand- und Jahrbuch. Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Weygand. B. 98, 245
— des 20. Jahrhunderts, Jordan. B. 98, 375
— Lehrbuch, Grimsehls. Materie und Äther, Tomaschek. B. 99, 231
— neue, auf Grundlage der klassischen, Leiri. B. 98, 115
Physiologisch-chemisches Praktikum, Abderhalden. B. 98, 116
Physiologisches Praktikum: Physiologisch-chemisches Praktikum, Abderhalden. B. 99, 230
Pigmentkonzentration, Einfluß auf die Deckfähigkeit von Weißfarben. R. 99, 229
Pilze, Geschwindigkeit der Kernwanderung, Gäumann. R. 98, 99
Pilzmyzelien, Vitalfärbung: Inturbanz der Färbungen mit Rhodaminen, Johannes. R. 99, 118
Plasma, Bedeutung für die Gesamtfunktion des Blutes, Bennhold. R. 99, 224
— Zunahme des schweren Kaliums, Lasnitzki u. a. R. 98, 369
Plasmatische Untersuchungen an dürreempfindlichen und -resistenten Kulturpflanzen, Schmidt u. a. R. 99, 226
Plasmodium. Potentialdifferenzen zwischen Myxomyzeten-Plasmodien und den Außenmedien. Einflüsse des Wuchsstoffes und anderer Substanzen, Watanabe u. a. R. 98, 101
Plasmolyse- und Deplasmolyseformen pflanzlicher Protoplasten, Küster. R. 98, 371
— s. a. Kappen-Plasmolyse
Polieren von Gläsern, Grundvorgang, Klemm u. a. R. 98, 97
— von Kratzern in Glasuren, Singer. R. 98, 242
Poliervorgang beim Glase, Schulz. R. 98, 242
Polyamide. Vom Ringschluß bis zur Nylonfaser, Scheele. S. R. 98, 222
Polymerisatharze in der Zahnheilkunde, Trommsdorff. R. 98, 113
Polymerisations. a. Kondensations-Polymerisation
Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas, Krczil. P. B. 98, 117, 376
Polyvinylchlorid, Einfluß von Weichmachern, Leilich. O. 99, 107
— und Anwendungen in der Technik, Sirot. R. 98, 112
Polyvinylchloridmassen, weichgemachte, elektrische Leitfähigkeit, Würstlin. R. 99, 229
Porenöffnung, Messung nach dem Verfahren des Schwimmenlassens auf Azeton, Chodat. R. 99, 227
Potentialdifferenzen zwischen den Myxomyzeten-Plasmodien und den Außenmedien. Einflüsse von Wuchsstoff und anderen Substanzen, Watanabe u. a. R. 98, 101
Potenzierte Substanzen, hochverdünnte, biologische Wirksamkeit, Heintz. R. 99, 219. Druckrey u. a. R. 99, 228
Praktikum, physiologisch-chemisches, Abderhalden. B. 98, 116; 99, 230
Preß- und Spritzteile, Seitenöffnungen und zweckmäßige Herstellung, Weprek. R. 98, 112
Preßharz, Untersuchung in linearpolarisiertem Licht, Schmitz. R. 98, 113
Preßhefe, physiologische Chemie und Zytologie, Brandt. R. 98, 371
Preßstoff für Hohlkörper, Weprek. R. 98, 112
Preßstoff-Gleitführungen, Verschleiß und Reibung, Opitz u. a. R. 99, 230
Preßstoffe im Kleinmaschinenbau, Schmitz. R. 98, 112
— warmgepreßte, aus Kunstharz, Prüfung auf Aushärtung, Nitsche u. a. R. 98, 112
— s. a. Verbund-Preßstoffe
Preßstoff-Zahnräder, Kraemer. R. 98, 113
Preßteile aus Kunstharz, Gestaltung, unter Berücksichtigung der Formbearbeitung und der Herstellverfahren. Konstruktive Einzelfragen, Flötgen. R. 98, 113
— mehrfarbige, Weprek. R. 98, 113
Proteine, fremde, Wirkungsart auf die Enzyme im Blut während der Immunreaktion, Shibata. R. 98, 99
Protoplasma, Giftwirkung von Schwermetallsalzen, Seifriz u. a. R. 98, 99
— selektive Permeabilität seiner Oberfläche, Lepeschkin. R. 98, 102
— ultrarote Strahlen zur Erforschung des molekularen Baus: Molekulargewicht der Vitaide, Lepeschkin. R. 98, 370
— Veratmung verschiedener Zuckerarten in seiner Oberfläche, Lundegårdh. R. 98, 98
— von Amoeba dubia, Temperaturwirkung auf seine Viskosität, Murphy. R. 99, 118
Protoplasmagranula, radioaktive Ionenverteilung, Mullius. R. 98, 371
Protoplasmastränge, Elastizität des Myxomyzeten Physarium polycephalum, Norris. R. 99, 118
Protoplasmastruktur und -funktion, Szent-Györgyi. R. 98, 369
Protoplasten, pflanzliche, Plasmolyse- und Deplasmolyseformen, Küster. R. 98, 371
Protoplasmatische Strömung im Plasmodium, hydrostatische Druckwirkungen, Pease. R. 99, 118
Prüfverfahren und Meßmittel in der mechanisch-technologischen Metallprüfung, Hahn. B. 98, 114
Pulver, die aus einer Komponente bestehen, Frittungsvorgänge. Aufklärung der Prozesse der Metallkeramik und Oxydkeramik. (Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.) Hüttig. O. 98, 6, 263.

Quarz, Extinktionsdiagramme, Borrmann. R. **98**, 97
Quarzglas, Ursachen der Festigkeitsänderung bei Temperaturerhöhung, Dawihl u. a. R. **99**, 323
Quellung, Allgemeines, und Wasseraufnahme von Gummi, Veith. O. **98**, 52
— und Lichtbrechung, ein Vorlesungsversuch ausgeführt an Elastoidinfäden, Schmidt. O. **99**, 254
— und Wasseraufnahme von Kunstharzen, Vieweg u. a. R. **99**, 120
Quellungsanisotropie und Röntgenspektrogramme isotroper Nitrozellulosefäden, Krüyt, Vermaas und Hermans. O. **99**, 244

Radioaktive Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper, Imre. O. **99**, 147
Raoult'sches Gesetz und Verdünnung binärer Systeme, Fredenhagen und Tramitz. O. **99**, 283
Raphael Eduard Liesegang-Preis. N. **98**, 384
Rauchschäden, physiologische Analyse, Thümmler. R. **99**, 119
Raumladung in Arbeitsstätten, Messung, Kolb. R. **99**, 225
Reaktionsarten vom Typus A starr + B starr → AB starr, Hüttig. O. **99**, 262
Reflexionsvermindernde Schichten, Smakula. R. **99**, 120
Reifeteilung und Kohlehydratspiegel der Pflanze, Wiebalck. R. **99**, 117
Reinigungsmittel für den Körper, Hebestreit. R. **98**, 110
Rheometrie und Kolloidik des Systems Na-Celluloseglykolat—Wasser, Höppler. O. **98**, 348
Rheumatiker, Permeabilität der Kapillaren und therapeutische Versuche, Kaether u. a. R. **99**, 224
Ritzen, Theorie, Madelung. R. **99**, 323
Ritzvorgang und molekulare Festigkeit, Smekal. R. **99**, 323
Rohmilch zur Züchtung hämolytischer Streptokokken, deren biochemische Eigenschaften, Fonyó. R. **98**, 368
Rohre s. a. Kunststoffrohre
Rohstoffe, metallische: Kupfer, Berg und Friedensburg. B. **98**, 115
Röntgen-Diffraktions-Untersuchung der Glasstruktur, Warren. R. **98**, 104
Röntgen- und kristallographische Untersuchungen über Pflanzenvirus-Präparationen, Bernal u. a. R. **98**, 99
Röntgenographische Untersuchung des Spinnprozesses und Ermittlung der Verstreckungskurven, Krebs. O. **98**, 200
— — an polymerhomologen Reihen von Zellulosefasern, Plötze. R. **98**, 105
— — an Seifenlösungen, Heß u. a. R. **98**, 109
Röntgenspektrogramme und Quellungsanisotropie isotroper Nitrozellulosefäden, Kruyt, Vermaas und Hermans. O. **99**, 244
Röntgenstrahlen, Sekundäreffekt auf die haploide Mitose von Bellevalia romana, Marquardt. R. **98**, 102
— Wirkungen auf den Dampfdruck von Blut und seinen Komponenten, Ting u. a. R. **98**, 372
Röntgenstrahlen, Wirkungen auf die Permeabilität von Erythrozyten für Wasser und Nichtelektrolyte, Ting u. a. R. **99**, 118
— zur photographischen Umkehr, Baltzer u. a. R. **98**, 242
Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und strömender Lösungen, Kiessig. O. **98**, 213
Rosten, atmosphärisches, Schikorr. R. **98**, 104

Salzgehalt im Wohngebiet, Einfluß auf die Tierwelt des Süßwassers, Merker. R. **99**, 226
Sammelreferate, wissenschaftliche und technische: Verdoppelungen von Biokolloiden, Liesegang. **98**, 358
— — — Vom Ringschluß bis zur Nylonfaser. Carother's Arbeiten über Kondensationspolymerisation und Ringschluß, Scheele. **98**, 222
— — — Dispersoidchemische und verwandte Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen, Skaupy. **98**, 92
Sand s. Formsand
Schafwolle, Reaktionsfähigkeit, Schöberl. R. **98**, 243
Schallschwingungen, Wirkung auf Phagen, Phagenvorstufen und das bakterielle Substrat, Krueger u. a. R. **98**, 99
Schaum, Natur, Sasaki. R. **98**, 96
— waschtechnischer Wert, Kind. R. **98**, 110
Scherfestigkeit gepreßter Kunstharze, Delmonte. R. **98**, 373
Schergeschwindigkeit, hohe, und Bestimmung der Viskosität, Wachholtz. N. **98**, 128
Schiff- und Schiffsmaschinenbau, Einsatz von Kunststoffen, Vierhaus. R. **98**, 113
Schleim in Papier- und Zellstoffabriken, Monnberg. R. **99**, 229
Schmelzen und Erstarren, Gleichgewicht und Keimbildung, Dehlinger. R. **98**, 97
— und Kristallisieren vom Standpunkt der Theorie der Verwachsungskonglomerate bei den Realkristallsystemen, Balarew. O. **99**, 157
Schmierstoffe und Maschinenschmierung, Kadmer. B. **99**, 122
Schmierstoffilm, Messungen, und Entwicklung einer neuartigen Ölschmierung für Automobilgetriebe, Pragst. R. **98**, 108
Schneeskelette, Entstehung, und Oberflächenformen bei Vergraupelung und Vereisung, Wall. R. **98**, 372
Schnellfärbeverfahren in der Pflanzenhistologie, McLean u. a. R. **99**, 326
Schwebstoff-Filter, Born u. a. R. **99**, 325
Schweinemast, Leim als Eiweißquelle, Liebscher. R. **99**, 227
Schwermetalle, Giftwirkung auf Protoplasma, Seifriz u. a. R. **98**, 99
Schwermetalleisenzyanide, isotherme Entwässerung, Weiser u. a. R. **99**, 221
Schwimmaufbereitung, Anwendungsmöglichkeiten für die Veredlung von Steinen und Erden, Petersen. R. **99**, 222
Schwindung, anisotrope des Holzes, Ursachen, Frey-Wyssling. R. **99**, 225

Seide s. a. Emulsionsluft-Seide
Seifen. Besonderheiten der Anwendung oberflächenaktiver Stoffe, Lottermoser. R. **98**, 109
— Diffusion in salzhaltigem Medium, Lamm. O. **98**, 45
— s. a. Invert-Seifen
Seifengemische, Kapillaraktivität und Beziehungen zur Adsorption, Mikumo. R. **98**, 109
Seifenlösungen, röntgenographische und viskosimetrische Untersuchungen, Heß u. a. R. **98**, 109
Sekundäremission aufgedampfter Erdalkalimetallschichten, Görlich. R. **99**, 114
Seren, normale und antitoxische, Proteolyse ihrer Eiweißfraktionen durch Pepsin, Schultze. R. **99**, 116
Serum, Einfluß hydrotroper Substanzen auf die Kolloideigenschaften, Wunderly. O. **98**, 76
— Einfluß von Formaldehyd auf die Alkalidenaturierung, Suolahti u. a. R. **99**, 116
— klinische Bedeutung der beim Verdünnen ausfallenden Eiweißkörper, Plötner. R. **98**, 369
— s. a. Blut-Serum
Sicherheitsglas, Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten, Krczil. P. B. **98**, 117, 376
Silberschwärzung, histologische, Theorie, Seki. R. **98**, 243
Siliziumkarbid, Oberflächenschicht, und Umwandlung von SiC in Kristobalit, Heine u. a. R. **98**, 368
Sinterhartmetalle, dispersoidchemische und verwandte Gesichtspunkte, Skaupy. S. R. **98**, 92
Skaupy, Franz, zum 60. Geburtstag, Meyer. O. **99**, 319
Sole, lyophile, Koagulation durch organische Stoffe und Salze, Jirgensons. O. **99**, 89
— von Lanthanhydroxyd, Moeller u. a. R. **98**, 240
Solteilchen, kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Redoxpotential des flüssigen Mediums, Ghosh u. a. R. **99**, 115
Sonnenstäubchen, Bier. R. **99**, 119
Sorption von H_2 durch Metalle bei verschiedenen Temperaturen, Griffin. R. **99**, 323
Spaltung durch Eindringen einer Walze in eine ebene Unterlage, Hermann. R. **99**, 325
Speicheldrüsenchromosomen von Chironomus, larvale, submikroskopische Morphologie, Pfeiffer. R. **98**, 369
Spinnbare Lösungen, kolloidchemischer Zustand, Erbring. O. **98**, 164
Spinnbedingungen, Einfluß auf die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern aus Zellulose, Wannow und Schwarz. O. **98**, 180
Spinnfasern, neue synthetische, und Verbesserungsmöglichkeiten an den Zellulosefasern, Franz. R. **98**, 105
Spinnprozeß, molekularphysikalische Betrachtungen, Müller. R. **99**, 114
Spinnvorgang an der technischen Spinnmaschine: Röntgenographische Untersuchung des Spinnprozesses und Ermittlung der Verstreckungskurven, Krebs. O. **98**, 200
Spritzgußmassen für Gebrauchsartikel, Laeis. R. **98**, 112
Spritzgußverfahren, Macht u. a. R. **99**, 326
Spritzpressen härtbarer Kunstharzpreßmassen, Hessen. R. **98**, 113
— — Kunstharzpreßmassen, Technik, Hahn. R. **98**, 113
Spritzstoffe, Werkzeuggestaltung für ihre Verarbeitung, Weprek. R. **98**, 112
Stabilitätsgrenze von Na-Aluminatlösungen zwischen 74° und 94°, Bestimmung, Bauermeister. R. **99**, 222
Stahl, Einfluß der Verformung auf die Diffusion atomaren Wasserstoffs, Bastien. R. **98**, 242
— Einfluß von Kohlenstoff auf die Diffusibilität für einige Elemente, Cornelius u. a. R. **99**, 119
Stärke, neuere Entwicklung ihrer Kolloidchemie, Samec und Blinc. B. **99**, 328
Stärkekörner, Optik, Frey-Wyssling. R. **99**, 226
— sphäritische Natur, Wieler. O. **99**, 95
Staub. Sichtwirkung einer ebenen spiralförmigen Luftströmung, Wolf u. a. R. **98**, 104
— s. a. Aluminium-Staub; Sonnenstäubchen
Staubabscheidung durch Thermodiffusion, Clusius. R. **98**, 103
Staube, elektrische Polarisation, und deren Bedeutung für die Elektrofilterung, Winkel. R. **98**, 103
Staublunge s. Eisenstaub-Lunge
Steine und Erden, Veredlung durch Schwimmaufbereitung, Petersen. R. **99**, 222
Sternsystem. Interstellare Linienabsorption, ten Bruggencate. R. **99**, 115
Stimulation und Anästhetika, protoplasmatische Natur, Northen. R. **98**, 102
Stoffwechselprodukte, geformte, bei Chromobacterium podigiosum, Ruska. R. **98**, 102
Strahlen, ionisierende, Mechanismus ihrer Wirkung, Riehl u. a. R. **98**, 98
— ultrarote, zur Erforschung des molekularen Baus des Protoplasmas: Molekulargewicht der Vitaide, Lepeschkin. R. **98**, 370
— ultraviolette, Absorption durch Kutikular- und Wachsschichten von Blättern, Wuhrmann-Meyer. R. **99**, 226
Strahlenwirkung auf Drosophilaeier, Langendorff u. a. R. **98**, 368
Strahlung, biologischer Wirkungsmechanismus, Schreiber. R. **98**, 98
— kurzwellige durchdringende, einiger metallischer Elemente, biologischer Nachweis, Fehér. R. **99**, 227
— s. a. Ultraviolett-Strahlung
Strahlungen durch Metallkorrosion, Einfluß auf die Zerstörung periodischer Niederschläge von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine, Mikhalev u. a. R. **99**, 115
Straßenbau, neuzeitlicher, und Frostschiebung im Boden, Schmid. R. **99**, 223
Streptokokken, hämolytische, aus Rohmilch gezüchtet, biochemische Eigenschaften, Fonyó. R. **98**, 368
Stroh, s. Getreidestroh
Strömen in Röhren, Müller. R. **99**, 226
Strömende Lösungen und große Netzebenenabstände, Röntgenuntersuchung, Kiessig. O. **98**, 213
Strömungsoptische und viskosimetrische Untersuchungen über den Lösungszustand des Kaseins, Nitschmann u. a. R. **98**, 97

Struktur anorganischer, insbesondere keramischer Werkstoffe, Büssem. R. **99**, 323
— der Flüssigkeiten in der Kapillarschicht, Rădulescu. O. **98**, 34
— der Kollodiummembranen und elektrisches Verhalten, Söllner u. a. R. **98**, 97
— der Wolle, Reumuth. R. **98**, 243
— des Eiweißes, enzymatische Analyse, Waldschmidt-Leitz. R. **99**, 221
— des Glases, Röntgen-Diffraktions-Untersuchung, Warren. R. **98**, 104
— des Liquorfibrins, Ruska. R. **98**, 369
— des Protoplasmas und dessen Funktion, Szent-Györgyi. R. **98**, 369
— molekulare, von Fäden, Müller. R. **99**, 114
— morphologische, und molekularer Aufbau der Zellulose, Einfluß auf den Viskoseprozeß, Jung. O. **98**, 192
— übermolekulare, der Zellulose, Kratky. O. **98**, 170
— und Reaktionsfähigkeit bei Zellulose, Ulmann. O. **98**, 160
— von Faserkeratinen. Einlagerung von Schwermetallverbindungen in Wolle, Zahn. R. **98**, 98
— von Zellulosefasern, untersucht durch Elektronenmikroskopie, Wergin. O. **98**, 131
— s. a. Bau, Feinbau, Gelstruktur
Strukturen nativer substituierter Zellulosen, Haller. O. **98**, 332
Sulfatzellstoff, gebleichter, höchster Festigkeit, Herstellung mittels Na-chlorit, Jayme u. a. R. **98**, 106
Suspensionen, ferromagnetische, Theorie der optisch-magnetischen Eigenschaften, Elmore. R. **99**, 321
— wässerige, stabilisiert durch Salze mit mehrwertigem Anion, magnetischer Dichroismus, Boutaric u. a. R. **99**, 221
Süßwassertiere, Einfluß des Salzgehaltes, Merker. R. **99**, 226

Technik, chemische, Grundriß, Henglein. B. **98**, 245
Teilchengrößenabbau bei der Zellulose, begriffliche und rechnerische Behandlung, Matthes. O. **98**, 319. Bemerkungen dazu, Eisenhut. O. **99**, 319
Teilungsumkehr, reversible experimentell erzeugte, bei Actinosphaerius Eichhorni, Osogoe. R. **98**, 370
Textilgut, Hochveredlung im Spiegel des Patentschrifttums der letzten fünf Jahre, Götte. P. B. **99**, 123
Textiltechnische Emulsionen. R. **99**, 229
Thermodynamische Begründung des dispersen Baues fester Systeme, Balarew. O. **98**, 43; **99**, 73, 157, 291
Thiophen, Chemie, Steinkopf. B. **98**, 114
Thixotropie und Hirnerschütterung, Hallervorden. R. **98**, 369
Tintenfisch. Chemische und Konzentrationspotentiale in den Riesenfasern der Nerven, Steinbach. R. **98**, 372
— Chlorid in den Riesenaxonen, Steinbach. R. **99**, 118
Titration, konduktometrische und potentiometrische, von Wolframsäure, Buchholz. R. **99**, 218
Ton, saurer, Wirksamkeit bei der chemischen Verwitterung, Graham. R. **98**, 241
Transpirationsgeschwindigkeit von Reben, Einfluß des Elektrolytgehaltes des Bodenwassers, Wienke. R. **99**, 225
Trockenvorgang von Alkydharzen, Karsten. R. **98**, 96
Trocknen des Leinöls, Wirkung von Fremdstoffzusatz, Weber u. a. R. **98**, 109
Trocknung s. Dürre
Trocknungsprobleme in der keramischen Industrie, Rüb. R. **99**, 325
Tropfen s. Wassertropfen
Tumoren s. Impf-Tumoren

Übermikroskopische Objekte, Ausmessung der Tiefe, Müller. O. **99**, 6
Übermikroskopischer Nachweis metallischer Ausscheidungen mit dem Abdruckverfahren, Mahl. R. **99**, 228
Ultrakurze Wellen, bakterizide Wirkung auf Mikroben, Firsowa. R. **98**, 369
Ultraviolettspektren von Paraffinen und Vaselinen, Vellinger u. a. R. **98**, 108
Ultraviolettstrahlung und Zellteilung, Giese. R. **98**, 371
Ultrazentrifugenversuche mit Insektenviren, Bergold und Hengstenberg. O. **98**, 304
Unterkühlung durch organische Stoffe in Beziehung zu deren Struktur, Danilov. R. **99**, 321

Vaseline und Paraffine, Ultraviolettspektren, Vellinger u. a. R. **98**, 108
Verbundpreßstoffe, Festigkeitsversuche, Jacobi. R. **99**, 120
Verdünnung binärer Systeme und das Gesetz von Raoult, Fredenhagen und Tramitz. O. **99**, 283
— s. a. Hochverdünnt
Verdoppelungen von Biokolloiden, Liesegang. S. R. **98**, 358
Verfahrenstechnik. B. **99**, 328
Verwitterung, chemische, Wirksamkeit des sauren Tons, Graham. R. **98**, 241
— rezente und fossile, der Gesteine innerhalb Deutschlands. Die alten Landoberflächenbildungen der deutschen Mittelgebirgsländer, Blanck u. a. R. **98**, 97
Verwundung, Einfluß auf die Potentialverteilung beim Hypokotyl von Helianthus annuus, Kinoshita. R. **98**, 370
Viren, autokatalytische Entstehung und verwandte Probleme, Neugebauer. R. **99**, 322
Virus. Röntgen- und kristallographische Untersuchungen über Pflanzenvirus-Präparationen, Bernal u. a. R. **98**, 99
— s. a. Insektenviren
Virusproteine, kristallisierte, und in Kristalle eingeschlossene Bakteriophagen, Puntoni. R. **99**, 322

Viskose, Einfluß der Herstellungsweise auf die Fasereigenschaften, Schwarz und Wannow. O. **99**, 190
Viskoseprozeß, beeinflußt durch morphologische Struktur und molekularen Aufbau der Zellulose, Jung. O. **98**, 192
Viskosimetrie, Geschichte, Höppler. O. **98**, 1
— in Blut, Plasma und anderen Körperflüssigkeiten, Schwalm. R. **99**, 222
Viskosimetrische und strömungsoptische Untersuchungen über den Lösungszustand von Kasein, Nitschmann u. a. R. **98**, 97
— Untersuchungen an Seifenlösungen, Heß u. a. R. **98**, 109
Viskosimetrischer „Gestrecktheitsfaktor", Bedeutung, Bredée und de Booys. O. **99**, 171
Viskosität, dielektrische Relaxation, Temperaturabhängigkeit, und Platzwechselvorgänge in amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten, Holzmüller. O. **99**, 321
— technischer Farben, Beck. N. **98**, 127
— und Molekulargewicht von Hochpolymeren. Bemerkung zu dem Aufsatz von K. H. Meyer, Staudinger. O. **98**, 330
— von Amoeba dubia-Protoplasma, Temperatureinwirkung, Murphy. R. **99**, 118
— zweckmäßigste Art der Darstellung, insbesondere der Kolloide, Philippoff. O. **98**, 90
Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit in konzentrierter Lösung, Houwink und Klaassens. O. **99**, 160
Viskositätsbestimmung bei hoher Schergeschwindigkeit, Wachholtz. N. **98**, 128
Viskositätsmessungen als Untersuchungsmethode monomolekularer Filme, Nasini u. a. R. **98**, 96
Vitaide, Molekulargewicht, Lepeschkin. R. **98**, 370
Vitalfärbung der Chromosomen, Strugger. R. **98**, 369
— der Echinodermeneier und selektive Permeabilität der Protoplasmaoberfläche, Lepeschkin. R. **98**, 102
Vitalfärbung, elektive, des Vakuums und der Mitochondrien sowie diffuse Vitalfärbung des gesamten Zytoplasmas, Monné. R. **98**, 370
— von Pilzmyzelien: Inturbanz der Färbungen mit Rhodaminen, Johannes. R. **99**, 118
Vitamin C in der Pflanze, Modifikation der Weberschen Tüpfelreaktion zu seinem Nachweis, Pietsch. R. **98**, 371
Vitaminforschung, Wachstum und Zellersatz, Kollath u. a. R. **99**, 325

Wachstum, Hemmungsstoffe, Lettré. R. **99**, 322
— und Zellersatz in der Vitaminforschung, Kollath u. a. R. **99**, 325
— s. a. Wuchsstoff
Walze, Eindringen in eine ebene Unterlage, Hermann. R. **99**, 325
Waschmittel, Prüfung auf ihre Waschwirkung, Gehm. R. **98**, 108
Wasser, Entkieselung mit Verbindungen der Erdalkalien, Ufer. R. **99**, 325
— s. a. Bodenwasser; Entwässerung
Wasseraufnahme von Gummi und allgemeines über Quellung, Veith. O. **98**, 52
Wasserbehandlung mit Bentonit, Olin u. a. R. **99**, 229
Wasserbindung in Zeolithen, Glemser. R. **98**, 241
Wasserdampf, Kondensation und Sublimation bei tiefen Temperaturen, Regener. R. **98**, 368
Wassergehalt von Amoeba mira, Regulation, und Anpassung an Veränderungen der osmotischen Konzentration des umgebenden Mediums, Mast u. a. R. **99**, 118
Wasserstoff, atomarer, Diffusion in weichem Stahl, Einfluß der Verformung, Bastien. R. **98**, 242
— Sorption durch Metalle bei verschiedenen Temperaturen, Griffin. R. **99**, 323
— und Hydroxyl-Grenzkonzentrationen der Flagellate Polytomella canca, ertragen mit der Entwicklung in vitro, Lwoff. R. **99**, 227
— s. a. Ortho-Wasserstoff
Wassertropfen auf Gewebeoberflächen, Jaumann. R. **98**, 243
Wechselspannungen, hohe, Meßtechnik, Potthoff. B. **99**, 231
Wehrmacht, Verpflegung, Band I, Tagungsbericht, Pießczek u. a. B. **99**, 232
Weichmacher in Nitrozelluloselacken, Beziehungen zwischen chemischem Bau und Verhalten, Kraus. R. **98**, 107
— Wirkung auf Polyvinylchlorid, Leilich. O. **99**, 107
Weichmachungsmittel, Fortschritte, Münzinger. R. **99**, 120
Weißfarben, Einfluß der Pigmentkonzentration auf ihre Deckfähigkeit. R. **99**, 229
Werkstoffe, Prüfung der Lichtbeständigkeit, Potthoff. R. **99**, 230
Wetter und Gesundheit, Düll. B. **98**, 246
Wintgen, Robert, zum 60. Geburtstag, Hacker. O. **99**, 241
Wolframsäure/Wassersystem: Herstellung löslicher Wolframsäure. Konduktometrische und potentiometrische Titration. Wolframtrioxydhydrate. Kristallographie des Hydrates $WO_3 \cdot 2\,H_2O$, Buchholz. R. **99**, 218
— Zustand in Ammoniumwolframatlösungen und Adsorption von $Fe(OH)_3$ an Wolframsäure, Dawihl. R. **99**, 219
Wolken und Gewitter, Kähler. B. **98**, 245
Wolle, Einlagerung von Schwermetallverbindungen. Struktur von Faserkeratinen, Zahn. R. **98**, 98
— Mikroanatomie, Reumuth. R. **98**, 243
— s. a. Schafwolle; Zellwolle
Wuchsstoff höherer Pflanzen, Bildung und Aktivierung, v. Guttenberg. R. **99**, 322
Wurzeldruck und Atmung, Geßner. R. **98**, 99
Wurzeln s. Keimwurzeln

Zahnheilkunde, Verwendung von Polymerisatharzen, Trommsdorff. R. **98**, 113
Zahnräder aus Preßstoff, Kraemer. R. **98**, 113

Zelle, lebende, Ioneneintritt, Brooks. R. **98**, 371
— lebende pflanzliche, Stoffaufnahme: Aufnahme saurer Farbstoffe und Permeabilitätsproblem, Drawert. R. **98**, 98
— und Gewebe der pflanzlichen Organismen, Küster. R. **99**, 116
— Zwischenzellige Organisation auf Grundlage der Interzellulartheorie und -pathologie, Huzella. B. **98**, 116
Zellen, lebende, chemisch-physikalisches Verhalten der Oberfläche, Lundegårdh. R. **98**, 101
— lebende, Farben und Farbveränderungen im Dunkelfeld, Monné. R. **99**, 119
— lebende, Teilchengröße von Säurefarbstoffen und deren Diffusibilität, Gordon u. a. R. **99**, 118
— pflanzliche, Veränderungen des Plasmas während des Alterns. Narkose von Pflanzen, Paech. R. **99**, 225
— Verdoppelungen von Biokolloiden, Liesegang. S. R. **98**, 358
— s. a. Pflanzenzellen
Zellkerne, Shinke. R. **99**, 224
Zellstoff mit hohem Reinheitsgrad an Zellulose, Herstellung, Correns. R. **99**, 324
— Voraussetzungen für die Verwendung als Futtermittel, Edin. R. **99**, 325
— s. a. Papier-Zellstoff; Sulfat-Zellstoff
Zellstoffbleiche, Verwendung von Na-chlorit, Wenzl. R. **98**, 106
Zellteilung und Ultraviolettstrahlung, Giese. R. **98**, 371
Zellulose, Auflösen in Neutralsalzen, Haller. R. **98**, 106
— Aufnahme von Methylenblau, Krüger. R. **98**, 106
— begriffliche und rechnerische Behandlung eines Teilchengrößenabbaues, Matthes. O. **98**, 319. Bemerkungen dazu, Eisenhut. O. **99**, 319
— Einfluß der Spinnbedingungen auf die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern, Wannow und Schwarz. O. **98**, 180
— Einfluß von morphologischer Struktur und molekularem Aufbau auf den Viskoseprozeß, Jung. O. **98**, 192
— -Formaldehyd-Reaktion. Götze u. a. R. **98**, 105
— Hochtemperatur-Modifikation, Heß u. a. R. **98**, 105
— regenerierte, für künstliche Fasern, Gelstruktur, Hubert, Matthes und Weisbrod. O. **98**, 173
— Struktur und Reaktionsfähigkeit, Ulmann. O. **98**, 160
— übermolekulare Struktur, Kratky. O. **98**, 170
— und Zucker, Einfluß der Feinstmahlung auf Lösungs- und Benetzungswärme, Gundermann. O. **99**, 142
Zellulose, wasserlösliche, Lieser. O. **98**, 142
— Zellulosederivate und andere Polyosen, Bestimmung der Karboxylgruppen, Weber. R. **99**, 220
— s. a. Hydratzellulose; Natriumzellulose
Zellulosederivate in Lebensmitteln, Nachweis, Griebel. R. **98**, 111
Zellulosefäden, isotrope, Änderung der Doppelbrechungs-Dehnungsfunktion durch Variation der Herstellungsbedingungen, Hermans. O. **98**, 69
— isotrope orientierte, Doppelbrechung durch Dehnen, Hermans. O. **98**, 62
Zellulosefaser, Feinbau, Meyer u. a. R. **98**, 243
Zellulosefasern, polymer-homologe Reihen, systematische röntgenographische Untersuchungen, Plötze. R. **98**, 105
— Verbesserungsmöglichkeiten, und neue synthetische Spinnfasern, Franz. R. **98**, 105
— welche Aussagen gestattet die Elektronenmikroskopie über ihren Aufbau? Wergin. O. **98**, 131
Zellulosematerial, innere Oberfläche, Stamm u. a. R. **98**, 112
Zellulosen, Marschall. R. **98**, 107
— substituierte native, Strukturen, Haller. O. **98**, 332
Zellwandstreckung und Optik gekreuzter Feinbausysteme, Frey-Wyssling. R. **98**, 101
Zellwollforschung, kolloidchemische Probleme. Forschungstagung in Kelheim 26./27. September 1941. O. **98**, 129
— Wissenschaft und Technik, Löbering. O. **98**, 186
Zemente, neuere Ergebnisse, Eitel. R. **98**, 241
Zentrifugen, moderne spezielle, in der chemischen Industrie, Krauße. R. **99**, 325
Zeolithe, Wasserbindung, Glemser. R. **98**, 241
Zinkschwarz, elektronenmikroskopische Beobachtungen, Gundermann und Külz. O. **98**, 287
Zirkon, Dichte und Struktur, v. Stackelberg u. a. R. **99**, 222
Zirkoniumoxyd als Trübungsmittel in Emailgläsern, Löslichkeit, Andrews u. a. R. **99**, 324
Zucker und Zellulose, Einfluß der Feinstmahlung auf Lösungs- und Benetzungswärme, Gundermann. O. **99**, 142
Zuckerarten in der Oberfläche des Protoplasmas, Veratmung, Lundegårdh. R. **98**, 98
Zuckerindustrie, Anwendung des elektrischen Stromes zur Reinigung von Säften und Sirupen, Gundermann. P. B. **99**, 233
Zweistoffsysteme, Aufgaben und Aufbau einer Theorie, Fredenhagen und Tramitz. O. **99**, 52
Zytologie, experimentelle, Pfeiffer. B. **98**, 116
Zytomorphologie und Zytogenese bei Mougeotia normaler und abnormaler Konstitution, Heidt. R. **99**, 224
Zytoplasma, diffuse Vitalfärbung, und elektive des Vakuoms und der Mitochondrien, Monné. R. **98**, 370

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

April 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Februar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch F. Müller und Wo. Ostwald:

Vierjahresplaninstitut für Elektrochemie, Dresden A 24, Langemarckstraße 66b.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Ebert, Prof. Dr. L., Wien IX/71, Währinger Str. 42.

Tagesnachrichten

Brünn. Dr. E. Galle, o. Prof. für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Brünn, wurde zum Direktor des Instituts für Anorganische, Anorganisch-Technische und Analytische Chemie ernannt.

Dozent Dr. A. Schäffner, Deutsche Technische Hochschule Brünn, ist unter Ernennung zum außerordentlichen Prof. der Lehrstuhl für Agrikulturchemie und Lebensmittelchemie übertragen worden.

Celle/Hannover. Dr. habil. W. Scheele erhielt das Kriegsverdienstkreuz II. Klasse.

Freiberg i.Sa. o. Prof. Dr.-Ing. habil. W. Gründer (Zerkleinerungstechnik), Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Technischen Hochschule Breslau, wurde in gleicher Eigenschaft an die Bergakademie Freiberg i. Sa. berufen.

Gießen. Prof. Dr. K. Scharrer, Gießen, persönlicher Ordinarius für Agrikulturchemie, wurde zum planmäßigen Ordinarius ernannt.

Kiel. Apl. Prof. Dr. M. Pestemer, Graz, ist unter Ernennung zum a. o. Prof. die Stelle des Abteilungsvorstehers am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel übertragen worden.

Straßburg. Apl. Prof. Dr. F. Hegemann, München, ist unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für Geochemie an der Universität Straßburg übertragen worden.

a. o. Prof. Dr. K. Zeile, Göttingen, wurde mit Wirkung vom 1. Januar an die Reichsuniversität Straßburg berufen und zum Direktor des Institutes für Organische Chemie und Biochemie ernannt, nachdem er schon bisher mit der Verwaltung des Lehrstuhls für Organische Chemie und Biochemie beauftragt war. Gleichzeitig wurde seine Ernennung zum o. Prof. bekanntgegeben.

Stuttgart. Die für 13.—16. Mai 1942 angesetzte Tagung der Bunsen-Gesellschaft muß auf unbestimmte Zeit zurückgestellt werden.

Wien. Dozent Dr. phil. habil. A. v. Wacek, Wien, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Mai 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Februar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Tagesnachrichten

Berlin. Dozent Dr. habil. A. Schweigert, Berlin, ist unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für Landwirtschaftliche Vorratshaltung der Universität übertragen worden.

Darmstadt. Dr. phil. nat. habil. G. Brauer, Technische Hochschule Darmstadt, wurde zum Dozenten für Anorganische Chemie ernannt.

Düsseldorf. Wehrwirtschaftsführer Werner Lüps, Vorsitzender des Vorstandes und Betriebsführer der Düsseldorfer Henkelwerke, ist am 16. April, noch jung an Jahren, auf einer Dienstfahrt tödlich verunglückt.

Graz. Dr. habil. Franz Hanus, Graz, wurde zum Dozenten für organische und pharmazeutische Chemie an der Universität ernannt.

München. Dr. habil. K. Bürger, München, wurde Dozent für Mikrochemie an der Technischen Hochschule.

Prag. Dr. H. Müller, Dozent für Physiologische Chemie an der Universität Freiburg, ist in gleicher Eigenschaft an die Universität Prag berufen worden.

Wien. Prof. Dr. U. Hofmann, Rostock, hat einen Ruf an die Technische Hochschule Wien angenommen und ist zum Direktor des Anorganischen und Analytischen Institutes der Technischen Hochschule ernannt worden.

Dr. phil. habil. J. Lange, Dozent für physikalische Chemie, wurde zum apl. Prof. der Universität Berlin ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juni 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der April-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Heeres-Forschungsinstitut für Explosivstoff-Chemie, Prag.

Tagesnachrichten

Leipzig. Apl. Prof. Dr. med. habil. M. Monjé, Leipzig, ist unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Physiologie in der medizinischen Fakultät der Universität Posen übertragen worden.

Rudolstadt. Staatsrat Dr. W. Schieber wurde von Reichsminister Speer zum Leiter der Fachgruppe Chemie im NSBDT. berufen. Staatsrat Dr. Schieber hat sich gleichzeitig auf Vorschlag von Dr. Merck bereit erklärt, die Vereinsführung im Verein Deutscher Chemiker zu übernehmen. Dr. Schieber hat vom Reichsverwalter des NSBDT. den Auftrag erhalten, den Aufbau der wissenschaftlichen und technischen Gemeinschaftsarbeit in der Reichsfachgruppe Chemie unverzüglich zu beginnen.

Rostock. Prof. Dr. Dr. P. Walden, Rostock, erhielt die Goethe-Plakette der Stadt Frankfurt a. M.

Dr. G. V. Schulz, Freiburg, Dozent für Kolloidchemie, wurde beauftragt, an der Universität Rostock die Physikalische Chemie vertretungsweise wahrzunehmen.

Tübingen. Dozent Dr. G. Kortüm wurde zum a. o. Prof. für physikalische Chemie an der Universität Tübingen ernannt.

Dr. phil. habil. P. Ohlmeyer, Tübingen, wurde zum Dozenten für Physiologische Chemie in der medizinischen Fakultät ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Ok abe

Mitteilungen

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)